



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie

Par :

DERFOUF-TALBI Houaria

Sur le thème

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M

Soutenue publiquement le 11/07/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. GHALEM Said	Professeur à U.A.B.B Tlemcen	Président
Mr. HAREK Yahia	Professeur à U.A.B.B Tlemcen	Directeur de thèse
Mr. TABTI Boufeldja	Professeur à U.A.B.B Tlemcen	Examineur
Mr. LARABI Lahcene	Professeur à U.A.B.B Tlemcen	Examineur
Mr. BENMOUSSAT Abderrahim	Professeur à C.U. Tamarrasset	Examineur
Mr. HADDOU Boumedienne	Professeur à U.S.T.O Oran	Examineur

*Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie(LCAE)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

A mes parents pour leur amour sans limite

A mon mari Bachir pour son Amour, sa Patience,...

*A la lumière de ma vie: Amira, Mohamed El Amine,
Ikram et Hicham*

A mes frères et sœurs

A Bouabdala , Mouni, Karim et Amel

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de chimie de la faculté de Technologie de l'Université Tahri Mohamed-Béchar et au Laboratoire de chimie analytique et d'électrochimie (LCAE) de l'Université Abou Backr Bekaid-Tlemcen

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Yahia HAREK, Directeur du Laboratoire de chimie analytique et électrochimie, pour la confiance qu'il m'a accordé, et pour avoir assuré la direction de ma thèse .

Je suis très reconnaissante aussi envers le Professeur Wan Jeffrey Basirun de m'avoir accueilli dans son laboratoire, Faculté de Science, University of Malaya, Malaysia, et pour sa précieuse aide.

Je remercie vivement Monsieur GHALEM Saïd, Professeur à l'Université Abou Backr Bekaid-Tlemcen qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et de présider le jury de ma thèse de doctorat.

Mes sincères remerciements à Messieurs les Professeurs membre du jury, Tabti Boufeldja, Larbi Lahcene de l'université Abou Backr Belkaid, Benmoussat Abderrahim du Centre Universitaire de Tamarasset et Haddou Boumedienne de l'Université des Sciences et de la Technologie-Mohamed-Boudiaf d'Oran, Qui ont aimablement accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à mes amies et collègues de l'Université Tahri Mohammed-Béchar et en particulier Professeur Belhachmi Meriem et Docteur Lahcen Driss pour leur aide et leur soutien sans limite.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail.

Enfin je ne saurais assez exprimer ma sincère gratitude à l'égard de ma famille pour son soutien sans faille durant toutes ces années.

Résumé :

La préservation de l'environnement est un défi auquel sont confrontés les scientifiques. Dans cette optique, notre objectif est la valorisation de l'extrait aqueux de plantes sahariennes, *Hammada Scoparia*, *Zygophyllum Alba L* et *Artémisia Herba Alba.*, en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone XC38 dans une solution de HCl 1 M. L'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 1M en présence d'inhibiteur a été étudiée par des mesures gravimétriques. Le suivi du mécanisme d'inhibition est assuré par la méthode électrochimique (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). A partir de ces essais, la vitesse de corrosion a été calculée pour les différentes conditions expérimentales. Les paramètres thermodynamiques et d'activations sont ainsi déterminés. Cette investigation est complétée par une analyse de la morphologie de la surface du métal par la spectroscopie à Infra Rouge, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), et la spectrométrie à rayon X à dispersion d'énergie (EDX). Ces résultats confirment la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier au carbone.

Mots clés : Acide, inhibiteur vert, acier, polarisation, Impédance, diffraction des rayons X.

Abstract

Preserving the environment has become a foremost challenge facing scientists. In this perspective, this thesis work aims to promote aqueous extract of the Saharans plants , *Hammada Scoparia*, *Zygophyllum Alba L* and *Artemisia Herba Alba* as a corrosion inhibitor of XC38 carbon steel in a solution of 1M HCl. The influence of concentration, immersion time and temperature on the corrosion processes of XC38 steel in 1M HCl medium in the presence of inhibitor was studied by means of gravimetric measurements. The mechanism of inhibition is monitored by an electrochemical method (polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy). Following these tests, the corrosion rate was calculated for the different experimental conditions. The thermodynamic parameters and activations have been determined. This investigation is complemented by an analysis of the morphology of the metal surface using infrared spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersion spectrometry (EDS).). The results proof the formation of protective film on carbon steel surface.

Key words: Acid, Green Inhibitor, Steel, Polarization, Impedance, X-ray diffraction.

المخلص

الحفاظ على البيئة يعتبر اكبر تحدي يواجهه العلماء. تحت هذا المنظور، تهدف هذه الأطروحة الى تقييم المستخلصات المانحة للنباتات الصحراوية، حمادة سكوبريا (*Hammada Scoparia*) (الرمث)، زيقفيلوم البيا (*Zygophyllum Alba L*) (العقية) و ارتميزيا اربا (*Artemisia Herba Alba*) (الشج)، كمتبطات لتاكل الفولاذ في محلول حمض الهيدروكلوريك واحد مول.

القياسات الوزنية سمحت بدراسة تأثير التركيز، زمن الغمر و درجة الحرارة على عمليات تآكل الفولاذ وسط حمض الهيدروكلوريك المولي في وجود المثبطات. كما تمت مراقبة آلية تثبيط بواسطة الطريقة الكهروكيميائية (منحنيات الاستقطاب والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية).

من خلال هذه الاختبارات، تم حساب معدل التآكل من اجل مختلف الظروف التجريبية وتحديد المعاملات الديناميكية الحرارية و التنشيطية..

استكملت هذه الدراسة بتحليل سطح المعدن بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، المسح المجهرى الإلكتروني، قياس طيف الأشعة السينية المشتتة الطاقة و قياس حيود الأشعة السينية.. هذه النتائج تؤكد تشكيل طبقة واقية على سطح الفولاذ.

كلمات مفتاحية: حمض، مثبط أخضر، فولاد، استقطاب، مقاومة، حيود الأشعة السينية.

Liste des symboles

AES : Auger electron spectroscopy

C : capacité (F)

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur (mg/mol)

CE : contre-électrode

C_{dc} : capacité de la double couche électrochimique (F)

CPE : Elément de phase constante

d : espacement des treillis des échantillons

D.C : double couche

E_a : énergie d'activation (kJ.mol^{-1})

E_{corr} : potentiel de corrosion (V)

EI : L'efficacité inhibitrice (%)

EDX : énergie Dispersive de rayons X

ECS : électrode de calomel saturée

ET : électrode de travail

f : fréquence de la perturbation (Hz)

ICDD : International Centre for Diffraction Data

I_{corr} : densité de courant de corrosion (A.cm^{-2})

I_{inh} : densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur (A.cm^{-2})

IR : infra rouge

j : nombre imaginaire

K_{ads} : constante d'adsorption

L : inductance

MEB : microscopie électronique à balayage

n : un entier positif

PIB : produit industriel brut

Q : charge électrostatique

Q : Coefficient de proportionnalité

Q_{ads} : Chaleur d'adsorption (kJ.mol^{-1})

R : constante des gaz parfait ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

R : résistance (Ω)

R_p : résistance de polarisation (Ω)

R_{tc} : résistance de transfert de charge (Ω)

S: surface (cm^{-2}).

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique

t: temps d'immersion (h)

T : température (K)

W : impédance de Warburg

W_{corr} : la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur ($\text{mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)

W_{inh} : la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur ($\text{mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)

XPS : X-ray photoelectron Spectroscopy

Z_{CPE} : Impédance de CPE

Z_{Re} : partie réelle de l'impédance électrochimique (Ω)

Z_{im} : partie imaginaire de l'impédance électrochimique (Ω)

β_c : pentes de Tafel cathodique

ΔE : amplitude

ΔG_{ads} : enthalpie libre d'adsorption ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)

ΔH_a : Enthalpie d'activation ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)

Δm : perte de masse (mg)

ϵ : constante diélectrique

θ : Angle d'irradiation des rayons X

θ : taux de recouvrement

λ : Longueur d'onde des rayons X

ϕ : angle de déphasage

ω : vitesse angulaire (rad.s^{-1} ou tours par minute tpm)

Liste Des Figures

Figure I.1 : Elément de la cellule électrochimique de la corrosion	7
Figure I.2 : Processus de corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique	8
Figure I.3 : La corrosion un problème industriel majeur	9
Figure. I.4. : Représentation du processus d'inhibition Cathodique (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	15
Figure. I.5. : Représentation du processus d'inhibition anodique (a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.	16
Figure I.6: Mode d'adsorption entre molécule organique et surface métallique	17
Figure I.7: Modèle de la double couche interfaciale métal/solution	21
Figure I.8 : Circuit électrique équivalent à l'interface métal-solution	22
Figure I.9 : Système potentiostat-cellule électrochimique à trois électrodes. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode.	24
Figure I.10 : Représentation graphique d'une Voltammétrie cyclique	25
Figure I. 11 : Exemple de courbe chronoampérométrique	26
Figure I.12 : Illustration schématique de la diffraction des rayons X	27
Figure I.13 : Schéma représentant les interactions électrons-matière dans la technique MEB.	29
Chapitre II	
Figure II.1 : Position géographique de la wilaya de Béchar	50

Figure II.2 : La plante <i>Hammada Scoparia</i>	51
Figure II.3 : La plante <i>Zygophyllum Album L</i>	53
Figure II.4 : la plante <i>Artémisia Herba Alba</i>	54
Figure II.5: Spectromètre Infrarouge (Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR and FT-NIR Spectrometer).	57
Figure II.6 : Appareil expérimentale pour les mesures gravimétriques,(a) la pesé, (b) l'immersion de l'acier et (c) bain thermostaté	58
Figure II.7 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	60
Figure II.8: Différents processus électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte	61
Figure II .9 : Réponse linéaire en courant à une excitation sinusoïdale en potentiel de faibles amplitudes autour d'une valeur stationnaire E_c .	62
Figure II.10: Représentation graphique de l'impédance ;(a) plan de Nyquist, (b) plan de Bode.	63
Figure II.11 : Diagramme de Nyquist pour un mécanisme réactionnel gouverné par un simple transfert de charge	65
Figure II .12 : Le diagramme de Nyquist et son circuit équivalent, montrant l'effet de l'impédance de la diffusion.	66
Figure II.13: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.	66
Figure II.14: Dispositif pour les mesures électrochimiques (a) potentiostat, (b) Cellule électrochimique à double enveloppe :(1) électrode du travail, (2) contre-électrode (CE) et (3) électrode au calomel.	69
Figure II.15: Diffractomètre R X (PANALytical Empryan).	75

Figure II.16: Microscopie électronique à balayage MEB/ EDS (Hitachi SU8220 Ultimate Cold Field)	76
--	----

Chapitre III

Figure III.1: Spectre infra-rouge de l'extrait aqueux de <i>hammada scoparia</i>	83
Figure III.2 : Spectre infra-rouge de l'extrait aqueux de <i>zygophyllum album L.</i>	84
Figure III.3 : Spectre infrarouge de l'extrait aqueux de l' <i>artemisia herba Alba.</i>	84
Figure III.4 : Vitesse de corrosion (W_{corr}) et l'efficacité inhibitrice (EI %) de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence e en absence des extraits de HSP, ZPA et AHA à 303 K.	88
Figure III.5 : Evolution de l'efficacité inhibitrice, déterminée par gravimétrie, en fonction de la concentration en HSP, ZPAL et AHA en milieu HCl1M .	90
Figure III.6 : Variation de la perte de masse en fonction du tempsd'immersion de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec les inhibiteurs HSP, ZPAL et AHA. à 303K.	91
Figure III.7 : Evolution de l'efficacité inhibitrice EI(%) pour différents temps d'immersion des inhibiteurs HSP, ZPAL et AHA à 1000 mg/L de l'acier dans HCL 1M à 303K.	92
Figure III.8 : Variation de l'efficacité inhibitrice EI(%) en fonction de la température pour différentes concentrations en inhibiteurs HSP(a), ZPAL(b) et AHA(c) en milieu HCl 1M.	94
Figure III .9 : Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition du HSP à 303 K.	99
Figure III .10: Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition du ZPAL à 303 K.	100
Figure III .11 : Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition du AHA à 303 K.	100
Figure III.12: Evolution de l'efficacité inhibitrice, déterminée par extrapolation	103

des droites de Tafel , en fonction de la concentration en HSP, ZPAL et AHA en milieu HCl 1M.

- Figure III .13 :** Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M à 303 K sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de HSP. 104
- Figure III .14:** Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M à 303 K, sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de ZPA. 104
- Figure III .15:** Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M à 303 K, sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de AHA. 105
- Figure III .16:** Le circuit électrique équivalent utilisé pour le spectre d'impédance obtenu pour HSP, ZAPL et AHA dans HCl1M . 107
- Figure III.17 :** Variation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de HPS, ZPAL et AHA en fonction de la concentration dans HCl 1M obtenu par les trois méthodes d'étude. 110
- Figure III.18 :** Isotherme d'adsorption (a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Frundlich de l'extrait de HSP sur l'acier au carbone dans HCl 1M à différentes températures. 113
- Figure III.19 :** Isotherme d'adsorption (a) Lungmuir (b) Temkin (c)Frundlich de l'extrait de ZPAL sur l'acier au carbone dans HCl 1M à différentes températures. 114
- Figure III.20 :** Isotherme d'adsorption (a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Frundlich de l'extrait de AHA sur l'acier au carbone dans HCl 1M à différentes températures. 115
- Figure III. 21:** Variation $\ln W_{corr}$ en fontion de $1/T$ du milieu corrosif en absence et en présence de HSP 125
- Figure III. 22 :** Variation $\ln W_{corr}$ en fontion de $1/T$ du milieu corrosif en absence et en présence de ZPAL. 126
- Figure III. 23 :** Variation $\ln (W_{corr})$ en fontion de $1/T$ du milieu corrosif en 126

absence et en présence de AHA.

Figure III. 24 : Variation $\ln (W_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ du milieu corrosif en absence et en présence de HSP	127
Figure III. 25 : Variation $\ln (W_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ du milieu corrosif en absence et en présence de ZPA	127
Figure III. 26 : Variation $\ln (W_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ du milieu corrosif en absence et en présence de AHA	128
Figure III.27 : Spectre IR (a) HSP extrait pur et (b) film formé sur la surface de l'acier au carbone après 3h d'immersion dans HCl 1M en présence de 1000 mg L^{-1} d'extrait de HSP à 303 K.	132
Figure III.28 : Spectre IR (a) ZPAL extrait pur et (b) film formé sur la surface de l'acier au carbone après 3h d'immersion dans HCl 1M en présence de 1000 mg L^{-1} d'extrait de ZPA à 303 K.	133
Figure III.29 : Spectre IR (a) AHA extrait pur et (b) film formé sur la surface de l'acier au carbone après 3h d'immersion dans HCl 1M en présence de 1000 mg L^{-1} d'extrait de AHA à 303 K.	134
Figure III.30 : SpectreUV-Visible de (a) extrait HSP et (b) film adsorbé sur la surface de l'acier au carbone.	135
Figure III.31 : SpectreUV-Visible de (a) extrait ZPAL et (b) film adsorbé sur la surface de l'acier au carbone.	136
Figure III.32 : SpectreUV-Visible de (a) extrait AHA et (b) film adsorbé sur la surface de l'acier au carbone.	136
Figure III.33 : Image MEB de Acier au carbone (a), dans HCl 1M (b), en présence de HSP(d,e) , ZPA (f), AHA(g).	139
Figure III.34 : Spectres EDS de l'acier au carbone : (a) après polissage, (b) après immersion dans HCl1M , dans HCl 1M en présence de HSP (c) , ZPA (d), AHA(e).	140
Figure III.35: Spectre RX, de la surface de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs HSP, ZPA et AHA.	143

Figure III.36 : Représentation schématique de l'adsorption de molécules d'inhibiteur (HSP/ZPAL/AHA) protonées sur la surface de l'acier au carbone chargé positivement. 144

Figure III.37 : Représentation schématique de l'adsorption de molécules d'inhibiteur (HSP/ZPAL/AHA) protonées sur la surface de l'acier au carbone chargée positivement. 144

Liste Des Tableaux

Tableau I.1 : Estimation du nombre de publication concernant l'inhibition de la corrosion entre 1951-2017	13
Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier	49
Tableau II.2 : Exemples isolés à partir de HSP, ZPAL et AHA	55
Tableau II.3 : Description des principaux éléments d'un circuit électrique équivalent selon le logiciel	63
Tableau III.1 : Résultat de la phytochimie qualitative des extraits aqueux de différentes espèces végétales HSP/ZPAL/AHA.	82
Tableau III.2 : Valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de HSP, ZPAL et AHA à différentes concentrations dans HCl 1M à 30°C.	89
Tableau III.3 : : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone et l'efficacité inhibitrice en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de HSP	95
Tableau III.4 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone et l'efficacité inhibitrice en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de ZPAL.	96
Tableau III.5 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone et l'efficacité inhibitrice en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de AHA	97
Tableau III.6 : Paramètres électrochimique de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition des inhibiteur : HSP, ZPAL et AHA à 30°C.	102

Tableau III.7: Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec ajout de HSP, ZPAL et AHA à 30°C.	108
Tableau III.8 : Paramètre d'adsorption pour les différentes isothermes d'adsorption pour HSP dans HCl 1M à différentes températures.	116
Tableau III.9: Paramètre d'adsorption pour les différentes isothermes d'adsorption pour ZPAL dans HCl 1M à différentes températures.	117
Tableau III.10 : paramètre d'adsorption pour les différentes isothermes d'adsorption pour AHA dans HCl 1M à différentes températures..	118
Tableau III.11 : Paramètres thermodynamiques l'adsorption des extraits HSP, ZPA et AHA sur l'acier au carbone dans HCl 1M.	121
Tableau III.12 : Chaleur d'adsorption Q_{ads} pour l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence des extraits de HSP, ZPAL et AHA à différentes concentrations.	123
Tableau III. 13: Paramètres d'activation, E_a et ΔH_a , de la corrosion de l'acier dans HCl 1 M en absence et en présence d'inhibiteur HSP, ZPAL et AHA.	129
Tableau III. 14: Analyse EDX de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence des extraits de HSP, ZPAL et AHA .	141

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I: Inhibiteur de Corrosion	
PARTIE A : Généralités sur les inhibiteurs de corrosion	
I.1 Généralité sur la corrosion	5
I.1.1 Notion générale sur la corrosion	5
I.1.2 Impact social et environnementale de la corrosion	8
I.1.3 Importance économique de la corrosion	10
I.1.4 Prévention et lutte contre la corrosion	10
I.2 Prévention de corrosion par les inhibiteurs	11
I.2.1 Introduction	11
I.2.2 Revue historique	12
I.2.3 Définition	13
I.2.4 Domaine d'utilisation	13
I.2.5 Propriétés et classes d'inhibiteurs	14
I.3 Inhibiteurs de corrosion dans les milieux acides (Inhibiteurs de décapage)	18
I.4 Méthodes d'évaluation des inhibiteurs de corrosion	19
I.4.1 Détermination de la vitesse de corrosion	19
I.4.2 La gravimétrie	19
I.4.3 Méthodes électrochimiques	20
I.4.2.1 Notion de la double couche	20
I.4.2.2 Méthode électrochimique stationnaire	23

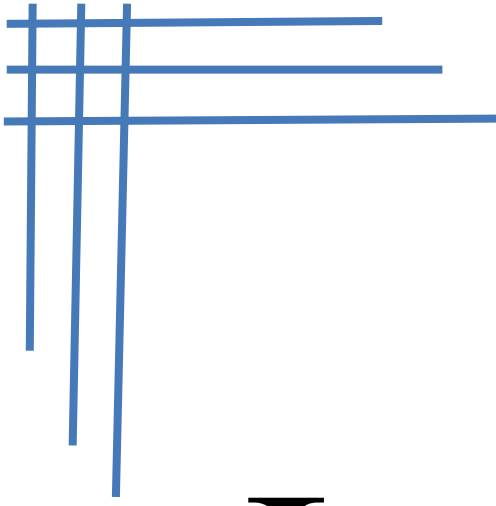
I.4.2.3 Méthodesélectrochimique non-stationnaire	24
I.5 Techniques d’analyse de la surface	27
I.5.1 Diffraction de rayon X	27
I.5.2 Spectroscopie infra-rouge	28
I.5.3 Microscopie électronique à balayage	28
I.5.4 Spectroscopie Auger	30
I.5.5 Spectroscopie des photo-électrons X	30
Conclusion	31
PARTIE B : Alternative des inhibiteurs verts	
I.6 Introduction	32
I.7 Impact environnemental des inhibiteurs	33
I.8 Revue bibliographique	34
Référence bibliographique	43
Chapitre II: Techniques expérimentales & Matériaux	
II.1 Introduction	48
II.2 Matériaux utilisés48	
II.2.1 Acier	48
II.2.2 Electrolyte	49
II.2.3 Inhibiteurs	49
II.2.3.1 Présentation de Matériel végétal	50
II.2.3.2 Préparation des inhibiteurs	55
II.3 Caractérisation des inhibiteurs	56
II .3.1 Criblage phytochimique	56
II.3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	56
II. 4 Techniques d’étude	57
II .4.1 Méthode gravimétrique	57
II .4.2 Techniques de caractérisations électrochimiques	59

II.4.2.1	Courbe de Polarisation intensité-potentiel	60
II.4.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	60
II.4.2.3	Partie expérimentale	67
II.5	Isothermes d'adsorption	69
II.6	Paramètres thermodynamiques	71
II.6.2	Constante d'équilibre du processus d'adsorption K_{ads}	71
II.6.1	Enthalpie libre ΔG_{ads}	72
II.6.3	Chaleur d'adsorption Q_{ads}	72
II.7	Paramètres cinétiques d'activation	72
II.8	Techniques d'analyse de la surface	73
II.8.1	Spectroscopie Infrarouge et UV-Visible	73
II.8.2	Technique d'analyse de la morphologie de la surface	74
II.8.2.1.	Diffraction des rayons X (DRX)	74
II.8.2.2	Microscopie électronique à balayage MEB/ EDX	75
	Références Bibliographiques	77

Chapitre III : Résultats & Discussions

III.1	Introduction	81
III.2.	Caractérisation des extraits des plantes	82
III.2.1.	Criblage phytochimique des inhibiteurs	82
III.2.2	Spectroscopie Infra-Rouge	83
III.2.2.1.	Hammada scoparia	85
III.2.2.2	Zygophyllum	85
III.2.2.3.	Artémisia herba Alba	85
III.4.	Mesure gravimétrique	86
III.4.1.	Effet de la concentration	87
III.4.3.	Effet du temps d'immersion	90

III.4.2. Effet de la température	92
III.5. Méthodes électrochimiques	98
III.5.1. Courbes de polarisation	98
III.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	103
III.6 Isotherme d'adsorption	111
III.7. Paramètres thermodynamiques	119
III.7.1. Constante d'équilibre du processus d'adsorption K_{ads}	120
III.7.2. Enthalpie libre d'adsorption	120
III.7.1.Chaleur d'adsorption	122
III.8. Paramètres d'activation	124
III.9. Etude de la morphologie de la surface	130
III.9.1. Caractérisation des surfaces par spectroscopie infrarouge	131
III.9.2. Caractérisation des surfaces par UV-Visible	135
III.9.2. Microscopie à balayage électronique	138
III.9.3. Spectrométrie en dispersion d'énergie EDX	140
III.9.4. Diffraction par rayon X	141
IV. Mécanisme d'inhibition de la corrosion	143
Références Bibliographiques	146
Conclusion générale	152



Introduction

Générale

Introduction générale

*D*e tout temps, l'Homme a exploité de différents matériaux pour répondre à ses besoins, qu'ils soient d'ordre matériel ou symbolique. Le plus souvent, il les a transformés suivant différents processus (mécaniques, thermiques, chimiques, biochimiques) à des fins techniques, symboliques ou énergétiques.

*M*alheureusement, ces transformations ne sont pas éternelles. La prévision du comportement à long terme d'ouvrages et en particulier métalliques, c'est à dire l'évaluation des dommages qu'ils sont susceptibles de subir dans le temps sous l'action de la corrosion représente un challenge important notamment sur le plan économique, scientifique et sûrement environnementale.

*L*a corrosion est un phénomène naturel communément défini comme la détérioration d'une substance (généralement un métal) ou de ses propriétés en raison d'une réaction avec son environnement. Comme d'autres risques naturels tels que les tremblements de terre ou les perturbations météorologiques graves, la corrosion peut causer des dommages dangereux et coûteux à tous, automobiles, appareils ménagers, systèmes d'eau potable, pipelines, ponts et aux bâtiments publics. Cependant, contrairement aux catastrophes naturels, la corrosion peut être contrôlée, mais à quel prix ?

*D*iverses méthodes, largement utilisées pour prévenir et contrôler la corrosion, dépendent du matériau spécifique à protéger et l'environnement. Les méthodes les plus couramment utilisées comprennent les revêtements organiques et métalliques, la protection cathodique et les inhibiteurs de corrosion. Ces derniers peuvent être utilisé dans des systèmes fermés, le décapage acide des métaux et même comme additif aux peintures anticorrosion.

D'origine organique ou minérale, les inhibiteurs de corrosion présentent des inquiétudes, de plus en plus, vis-à-vis la toxicité, la biodégradabilité et la bioaccumulation. De nombreux inhibiteurs reconnus comme des plus efficaces sont également des produits toxiques. La directive 76/464 de CEE a établi deux listes de substances potentiellement polluantes: listes noire, liste grise. La liste noire qui contient des produits toxiques, persistants et bioaccumulatifs (composés organo-phosphorés, organo-halogénés, mercure.). En principe, il n'y a pas d'inhibiteurs dans cette liste.

La liste grise contient des produits, moins dangereux pour l'environnement aquatique et des substances tels que (Zn, Cr, Pb, Mo, Cu, NH₃, NO²⁻, composés de PO₄³⁻, EDTA...). Sachant qu'ils seront, un jour, rejetés dans l'environnement. Un exemple notable est constitué par les produits chimiques des champs pétroliers utilisés comme inhibiteurs rejetés dans l'environnement par les plates-formes de production en mer. Les inhibiteurs de corrosion dans la phase aqueuse sont déchargés dans l'océan; Ils deviennent un danger pour l'environnement aquatique.

Au cours des dernières années, de nombreux articles, livres, et conférences ont porté sur le thème de réduire les impacts négatifs des activités humaines sur la planète et sur sa capacité à soutenir la vie, d'où l'intérêt croissant pour la chimie verte. Dans ce contexte, la tendance à la mise au point et à l'utilisation d'inhibiteurs "verts", acceptables pour l'environnement et biodégradables ou d'inhibiteurs à très faible concentration utilisés en mélange, avec effets de synergie, inspire beaucoup de chercheurs scientifiques.

Dans cette optique, les extraits de plantes sont devenus importants source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs. À partir de ces inhibiteurs, la performance d'inhibition est généralement attribuée à la présence de groupes organiques complexes tels que

des tanins, des alcaloïdes, des bases azotées, des glucides, des acides aminés et des flavonoïdes. Ils contiennent des groupes fonctionnels électronégatifs (C = O, N-H, O-H et C = S) et des liaisons multiples carbone-carbone (C = C et C-C) qui favorisent le processus d'inhibition par adsorption ou par formation de liaisons avec les ions métallique.

Ce thème de recherche à fait l'objet de nombreux travaux scientifiques, puisque les plantes utilisées sont généralement des plantes médicinales d'où l'intérêt environnementale qu'elles présentent. De plus, leur richesse en constituants fait d'eux un potentiel non négligeable dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des métaux.

La thèse que nous présentons est une contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion en milieu acide de l'acier au carbone par trois inhibiteurs à base d'extrait aqueux de la partie aérienne de *Hammada Scoparia*, *Zygophyllum Alba* et *Artémisia Herba Alba*. Pour ce faire, cette thèse a été divisée en trois chapitres.

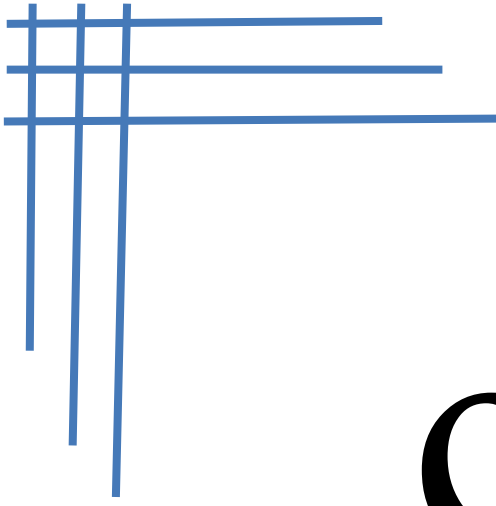
Le premier chapitre, est réparti en deux parties (A) et (B). La première fait l'objet d'une synthèse bibliographique permettant de visualiser le processus de corrosion, et les différentes méthodes d'évaluation de l'inhibition de corrosion. La partie B, se focalise autour d'une étude bibliographique sur les recherches antérieures dans le domaine de l'utilisation des extraits de plantes dans des milieux différents pour une variété de métaux. Ce qui a permis de recueillir des informations très enrichissantes sur leur structure et leurs propriétés qui diffèrent parfois de celles des inhibiteurs synthétisés organiques ou minérales.

Le deuxième chapitre concerne les matériaux, les solutions électrolytiques et toute la partie d'appareillage utilisés dans cette étude. Sont décrites aussi les méthodes électrochimiques employées pour l'étude de

l'efficacité des inhibiteurs et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux, mais aussi les techniques d'analyse de surface.

Le dernier chapitre est consacré, en premier lieu, à l'identification qualitative des extraits de plantes étudiées. Ensuite, une étude détaillée de l'effet de l'inhibition de ces derniers vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M. Cette étude fait appelle à la mesure gravimétrique à différentes concentrations et à différentes températures, sans oublier le temps d'immersion. Le suivi du mécanisme d'inhibition ne peut se réaliser sans une étude électrochimique. Enfin, l'adsorption est mise en évidence par l'application de plusieurs modèles d'isothermes. L'étude de l'état de surface de l'acier avant et après inhibition a confirmé le processus de l'inhibition.

À la fin de ce manuscrit seront présentées les conclusions et les perspectives générales.



Chapitre I

Inhibiteur de Corrosion

Partie A : Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

I.1 Généralité sur la corrosion

I.1.1 Notion générale sur la corrosion

Les métaux utilisés pour la fabrication artisanale ou industrielle d'objets, de produits et de systèmes ainsi que pour la réalisation de constructions et d'équipements ont de tout temps défini le niveau de notre civilisation technique [1]. Les parties critiques des machines, appareils de précision, moyens de transport, centrales électriques et autres constructions sont en métal. Les composants électroniques contiennent également de nombreux éléments métalliques qui assurent les connexions. Or, la durabilité des objets métalliques dépend principalement de leur résistance à la corrosion et à l'usure [2].

La corrosion est définie de différentes façons, mais l'interprétation habituelle du terme est «une attaque sur un matériau métallique par réaction avec son environnement». Le concept de corrosion peut également être utilisé dans un sens plus large, où il s'agit d'attaquer des matériaux non métalliques [3].

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, entraînant la perte de matériau ou la dissolution d'un des constituants de l'environnement dans le matériau. Cette définition comprend à la fois les effets positifs et négatifs de la corrosion. Il comprend également les dommages matériels dus à l'absorption d'un constituant de l'environnement, comme l'absorption d'hydrogène dans l'acier, ce qui provoque la fragilisation et nuit ainsi aux propriétés mécaniques du matériau [2].

La dégradation d'un métal peut être amorcé, suivant la nature du milieu environnement, par une corrosion chimique, la corrosion biochimique et enfin la corrosion électrochimique. Corrosion chimique, réaction purement chimique entre la surface du matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte, le plus souvent, à température élevée, sans échange d'électrons tel que l'oxydation de l'acier (attaque par l'oxygène à haute température). Par contre la corrosion électrochimique, nécessite la présence d'un électrolyte.

Différents facteurs peuvent être à l'origine de la corrosion, mais dans la majorité des cas il s'agit d'un processus électrochimique dû à la présence simultanée d'un métal corrodable et d'un milieu oxydant jouant le rôle d'électrolyte.

La corrosion des métaux dans des environnements aqueux est de nature électrochimique impliquant deux réactions électrochimiques ou plus ayant lieu sur la surface métallique. En conséquence, certains des éléments du métal ou de l'alliage changent d'état métallique en un état non métallique. Les produits de la corrosion peuvent être des espèces dissoutes ou solides produits de corrosion. Dans l'un ou l'autre cas, l'énergie du système est abaissée lorsque le métal se transforme en une forme d'énergie inférieure. La rouille de l'acier est l'exemple le plus connu de conversion d'un métal (fer) en un produit de corrosion non métallique (rouille). Le changement d'énergie du système est la force motrice du processus de corrosion, qui se comporte selon les lois de la thermodynamique.

A quelques exceptions près, la corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant [2].



D'une façon générale, une cellule de corrosion électrochimique nécessite quatre éléments [4]; celles-ci sont représentées schématiquement à la figure I.1.

- Anode (endroit où se produit la corrosion),
- Cathode,
- Electrolyte (eau, acide, sol, etc.),
- Connections électriques entre l'anode et la cathode.

L'anode et la cathode sont connectées à travers la solution (électrolyte) par un chemin de courant ionique, et elles sont connectées à travers le métal par

un chemin électronique. Une réaction électrochimique implique le transfert d'électrons d'une espèce à une autre, provoquant un flux de courant continu à travers la cellule de corrosion.

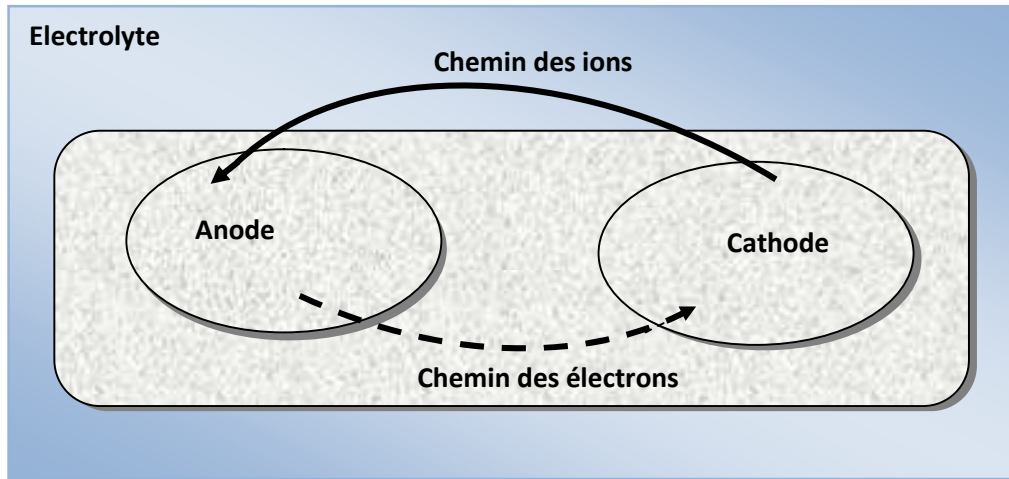
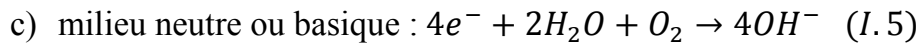
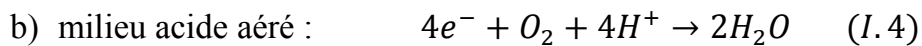
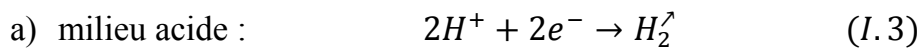


Figure I.1 : Élément de la cellule électrochimique de la corrosion

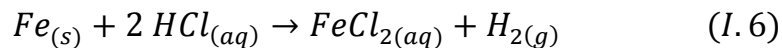
Les réactions électrochimiques de base, qui se produisent simultanément dans les zones cathodiques et anodiques du métal et causant de nombreuses formes de dommages dus à la corrosion, sont les suivantes [5]:



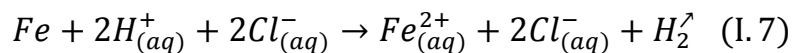
➤ Réaction cathodique : suivant le milieu on a :



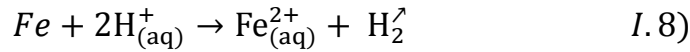
Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique (Figure I.2) est due à la réaction (I.6) :



En milieux aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut écrire :



On peut simplifier la réaction (I.7) :



En résumé, la corrosion dans le sens électrochimique se produit par oxydation du métal solide en ions métalliques chargés positivement en solution (équation I.8). Cela se produit dans des zones appelées anodes. L'excès d'électrons qui en résulte passe à travers le métal vers des surfaces appelées cathodes où les électrons sont éliminés par une réaction de réduction. L'électrolyte doit contenir une espèce qui peut être réduite à la cathode et des ions capables de compléter le circuit électrique entre les zones anodique et cathodique (c'est-à-dire que le milieu corrosif doit être un électrolyte) comme illustré par la figure I.2. Un courant circule à travers la solution de l'anode aux zones cathodiques. Comme décrit ultérieurement, la force d'entraînement dans la réaction est la différence de potentiel électrique qui provoque un écoulement du courant entre l'anode et la cathode [4].

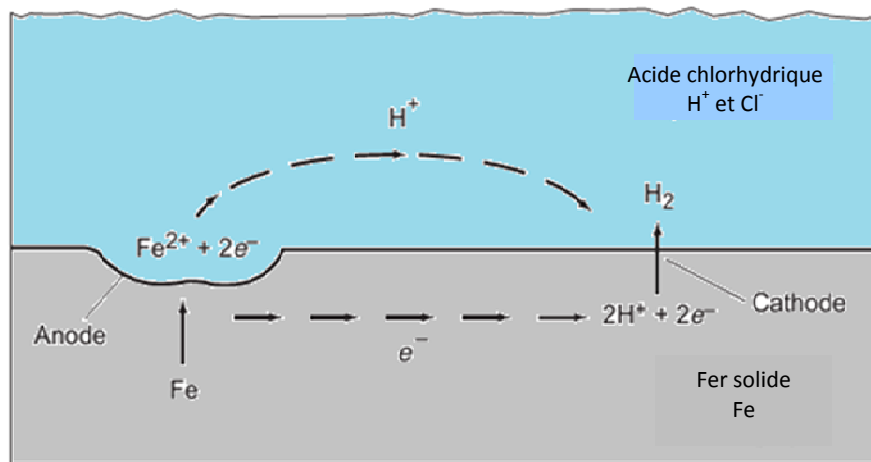


Figure I.2 : Processus de corrosion électrochimique du fer dans l'acide chlorhydrique.

I.1.2 Impact social et environnemental de la corrosion

Aujourd'hui, la corrosion n'est donc ni une surprise ni un mystère, ni un bien ni un mal, mais simplement une donnée à prendre en compte. On estime que chaque année le quart de la production mondiale de l'acier est détruite par la corrosion. La diversité des coûts rend toute estimation difficile et incertaine,

mais les pertes par corrosion représentent sans aucun doute des montants très élevés. De plus, la corrosion des matériaux entraîne un gaspillage de matières premières et d'énergie [6].

L'impact de la corrosion sur la vie quotidienne est un problème majeur, étant donné que la corrosion et la fiabilité des matériaux affectent l'infrastructure publique, les complexes industriels et les principaux secteurs d'activité et de responsabilité gouvernementale (Figure I.3).



Figure I.3 : La corrosion un problème industriel majeur.

Les effets délétères de la corrosion et de son impact sociétal sont mis en évidence par les préoccupations croissantes concernant la sécurité publique, la mise en danger du personnel, la sécurité nationale, la sécurité énergétique, la déforestation nationale. L'examen technique d'accident mortels tel que l'effondrement des ponts, l'éclatement des gazoducs, la défaillance des tuyaux de vapeur dans les centrales nucléaires, montre que la corrosion est à la principale cause.

La corrosion peut également avoir un impact sur l'environnement. Les défaillances liées à la corrosion des pipelines de pétrole ou de gaz ou des réservoirs d'hydrocarbures peuvent avoir de graves effets néfastes sur l'environnement sous forme de pollution de l'eau et de l'atmosphère. Les accidents liés à la corrosion peuvent, en principe, détruire une flore ou une faune irremplaçable [7, 8].

I.1.3 Importance économique de la corrosion

Pendant des décennies, les professionnels de la corrosion ont fait de grands progrès dans le développement des technologies de pointe, employant des pratiques de gestion efficaces, et d'accroître la sensibilisation du public sur la nécessité critique pour le contrôle de la corrosion dans le monde entier. L'étude des coûts de la corrosion des Etats-Unis a déterminé, cependant, que l'incorporation des dernières stratégies de contrôle de la corrosion nécessite encore de vastes changements dans la gestion de l'industrie et des politiques gouvernementales, ainsi que des progrès supplémentaires dans la science et de la technologie [9].

Très peu d'étude ont été consacrées à l'évaluation du cout de la corrosion. La plus aboutie est certainement celle menée par la NACE en 2001. L'étude concerne le cout de la corrosion aux Etats-Unis ; elle révèle que le total du cout direct de la corrosion atteint 279 Milliards de dollars par an, ce qui représente 3,2 % du PIB des USA [10]. En 2013, Le coût global de la corrosion est estimé à 2,5 billions USD, ce qui équivaut à 3,4% du PIB mondial.

En général, les coûts de corrosion s'élèvent à environ 2-4% du PNB et environ 25% des coûts sont évitables lorsque des mesures de lutte contre la corrosion sont adoptées [11].

I.1.4 Prévention et lutte contre la corrosion

Tout produit industriel évolue dans un environnement plus ou moins agressif, il est donc nécessaire d'envisager sa durabilité en ayant à l'esprit les moyens de lutte et de prévention contre la corrosion [6].

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour protéger un système métallique contre la corrosion. Ces méthodes peuvent être divisées en : protection thermodynamique, protection cinétique, protection de barrière, conception de structure, contrôle environnemental et conception métallurgique. L'objectif de la plupart des systèmes de protection est de réduire la vitesse de corrosion à une valeur tolérable ou qui permettra au matériau d'atteindre sa durée de vie normale ou souhaitée. Dans un nombre limité de cas, la protection contre la corrosion doit être conçue pour éliminer complètement la corrosion. La vitesse de la réaction globale de corrosion est limitée par la vitesse à laquelle la plus lente des réactions anodiques ou cathodiques. Une connaissance de la réaction régulant la vitesse peut souvent être appliquée à la réduction de la vitesse de corrosion [12].

Différentes méthodes éprouvées pour prévenir et contrôler la corrosion dépendent du matériau spécifique à protéger ; les préoccupations environnementales telles que la résistivité du sol, l'humidité et l'exposition à l'eau salée ou aux environnements industriels, le type de produit à transformer ou à transporter ; et de nombreux autres facteurs. Les procédés les plus couramment utilisés comprennent :

- ❖ Les revêtements protecteurs organiques et métalliques,
- ❖ Des alliages résistant à la corrosion,
- ❖ Des matières plastiques et des polymères,
- ❖ Inhibiteurs de corrosion,
- ❖ La protection cathodique (technique utilisée sur les pipelines, les réservoirs de stockage souterrains et les structures offshore qui crée une cellule électrochimique dans laquelle la surface à protéger est la cathode et les réactions de corrosion sont atténuées) [9]

I.2 Prévention de corrosion par les inhibiteurs

I.2.1 Introduction

L'utilisation d'inhibiteurs chimiques pour diminuer le taux de processus de corrosion est très variée. Dans les industries d'extraction et de

transformation du pétrole, les inhibiteurs ont toujours été considérés comme la première ligne de défense contre la corrosion. Un grand nombre d'études scientifiques ont été consacrées au sujet des inhibiteurs de corrosion. Cependant, la plus grande partie de ce qui est connu s'est développée à partir d'expériences d'essai et d'erreur, à la fois dans les laboratoires et sur le terrain. Les règles, les équations et les théories pour guider le développement ou l'utilisation des inhibiteurs sont très limités [12].

I.2.2 Revue historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Il existe des preuves de l'utilisation d'inhibiteur depuis le début du 19^e siècle. À cette époque, ils étaient déjà utilisés pour protéger les métaux dans des processus tels que les bain d'acide sulfurique [13], la protection contre l'eau agressive, les puits de pétrole acidifié et les systèmes de refroidissement. Dans son article, Ivy M. Parker mentionne que l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière, au cours des dix dernières années, a épargné à l'industrie pétrolière plusieurs milliers de dollars [14]. Depuis les années 1950 et 1960, il ya eu des progrès significatifs dans le développement de la technologie de corrosion comme l'application de l'électrochimie pour évaluer les inhibiteurs [15]. Le premier brevet délivré à Baldwin (brevet britannique 2327) consistait à utiliser de la mélasse et des huiles végétales pour le décapage de la tôle d'acier en acides [11].

Le nombre croissant de publications indique clairement l'intérêt à explorer les nouveaux inhibiteurs pour une variété d'environnements corrosifs afin de contrôler la corrosion de divers métaux (tableau I.1). Bien que le nombre d'enquêtes sur les inhibiteurs de corrosion ait considérablement augmenté, seulement 5% de la littérature publiée au cours de la dernière décennie concerne les inhibiteurs verts [16].

Tableau I.1 : Estimation du nombre de publication concernant l'inhibition de la corrosion entre 1951-2019

Décennie	Nombres de publications
1951-1960	29
1961-1970	1235
1971-1980	1711
1981-1990	2685
1991-2000	4819
2001-2010	9873
2011-2019	> 15000

I.2.3 Définition

D'après "National Association of Corrosion Engineers (NACE)": un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [17-19].

Suivant la norme ISO 8044, l'inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif"[2]. Il s'agit d'un moyen original de lutte contre la corrosion ; on ne traite pas directement le métal, mais on intervient par l'intermédiaire du milieu [2].

Ajoutés au milieu corrosif à faible dose, les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui modifient les réactions électrochimiques sans toutefois y participer eux-mêmes [20].

I.2.4 Domaine d'utilisation

Parmi les avantages dérivés de l'utilisation d'inhibiteurs sont qu'ils peuvent être introduits dans les systèmes corrosifs sans modifier ou interrompre le processus. En plus du fait qu'ils sont introduits en de très faibles quantités, leurs performances peuvent être facilement surveillés [21].

L'utilisation d'inhibiteurs est préférée dans des systèmes fermés où la concentration nécessaire d'inhibiteur est plus facilement maintenue. L'utilisation accrue de tours de refroidissement a stimulé le développement de nouveaux ensembles d'inhibiteurs/traitement de l'eau pour contrôler la corrosion et l'encrassement biologique.

Les inhibiteurs sont utilisés dans une grande variété d'applications telles que [22].

◆ Le traitement des eaux

- Eaux sanitaires (potables)
- Eaux de refroidissement (industries, chimiques, automobiles...)
- Eaux chaudes et production de vapeur

◆ L'industrie pétrolière (Installations de forage, l'extraction, le transport et le stockage).

1) Autre domaines d'utilisation

- Décapage acide ou détartrage acide d'installations métalliques,
- Additifs anticorrosion dans les peintures.
- Stockage ou transport de produits métalliques (inhibiteur en phase vapeur),

Signalons que les inhibiteurs peuvent être incorporés dans un revêtement protecteur ou dans une couche primaire pour le revêtement. Lors d'un défaut dans le revêtement, l'inhibiteur se détache du revêtement et contrôle la corrosion [4].

1.2.5 Propriétés et classes d'inhibiteurs

Ajoutés au milieu corrosif à faible dose, les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui modifient les réactions électrochimiques sans toutefois y participer eux-mêmes. La nature des inhibiteurs et les mécanismes d'inhibition sont très variés. Cela nous mène à les classer de plusieurs façons :

◆ **Selon leur nature, on distingue deux types :**

- Les inhibiteurs organiques qui offrent un large domaine d'applications, et pour des raisons écologiques, ils sont maintenant les plus utilisés [23],

- Les inhibiteurs inorganiques ou minéraux qui peuvent être des anions ou des cations. Parmi les inhibiteurs anioniques, on trouve les ions chromate CrO_4^{2-} et nitrite NO_2^- inhibiteurs passivant. Malheureusement, ils présentent des caractéristiques de toxicité élevée et ne devrait plus être utilisé, sauf précautions extrêmes [20].

◆ Selon la réaction électrochimique à inhiber, on en discerne trois cas :

- Cathodiques, qui ralentissent les réactions de réduction de l'oxygène ou du proton H^+ de l'eau en diminuant la diffusion ou la concentration de ces espèces (Figure I.4),
- Anodiques, les inhibiteurs anodiques agissent sur les sites anodiques en ralentissant la vitesse de la réaction d'oxydation du métal, diminuent la densité de courant de dissolution du métal et augmentent le potentiel de corrosion, et ce par formation de film protecteur à base des produits de corrosion insolubles (Figure I.5),
- Mixtes qui diminuent simultanément la vitesse des deux réactions anodique et cathodique [24, 25].

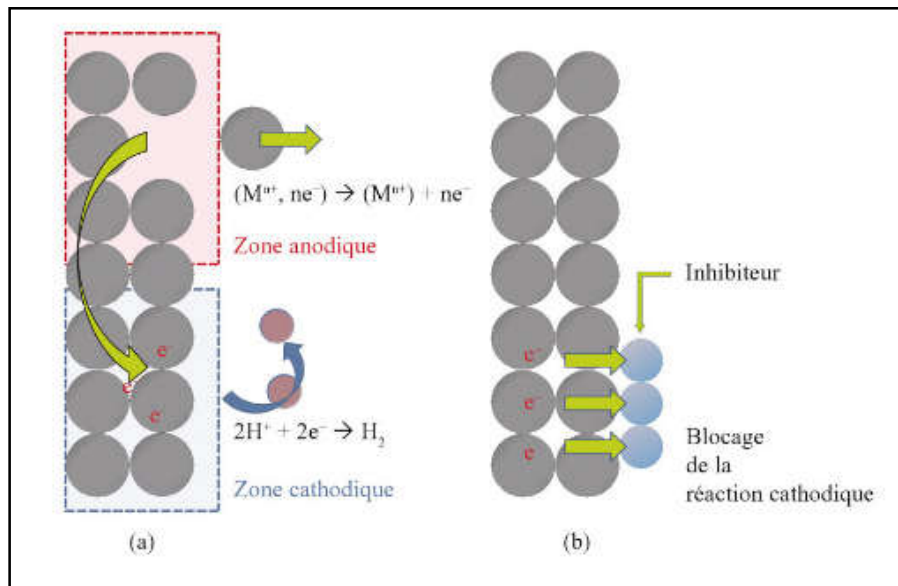


Figure. I.4. : Représentation du processus d'inhibition cathodique(a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur [20] .

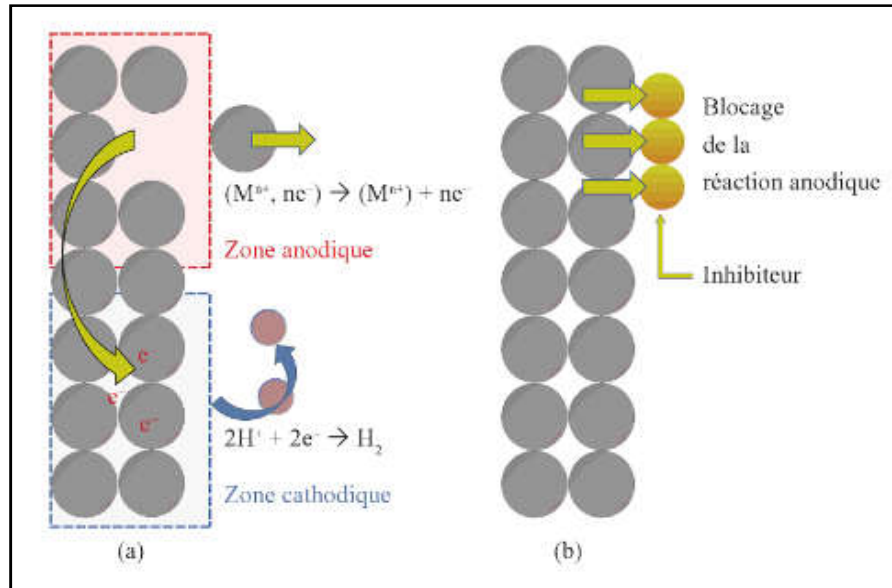


Figure. I.5. : Représentation du processus d'inhibition anodique (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur[20].

◆ Selon le mécanisme réactionnel mis en jeu, il est possible d'avoir un troisième type de classement :

- Les inhibiteurs agissant par adsorption, ils correspondent en général aux inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par leurs fonctions actives, soient les parties polaires (-COOH, -PO₃H₂, -SO₃H) ou/et les doublets non liants des atomes (O, N, S...) [26]. Ces différents centres actifs sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal et former des complexes (Figure I.6) [27]. Au sein de cette classe d'inhibiteurs, ceux, qui agissent par adsorption chimique, s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, ce qui favorise une adsorption et/ou formation d'un film protecteur.

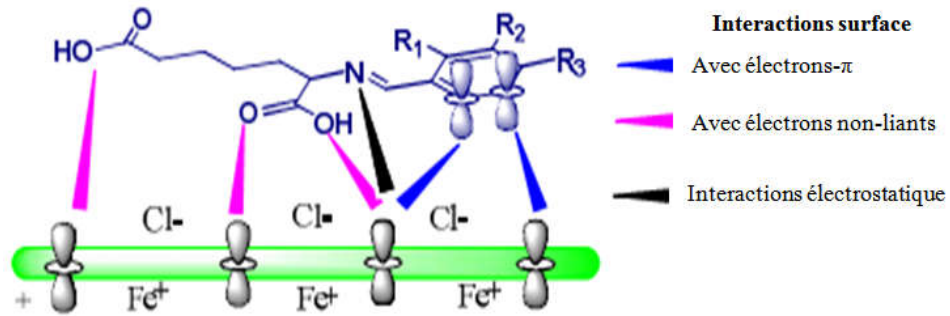


Figure I.6 : Mode de fixation des molécules organiques sur la surface métallique.

- Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux oxydants. Ils provoquent la passivation spontanée du métal, soit en renforçant la couche d'oxyde/hydroxyde formée naturellement à la surface du métal, ou en augmentant la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. L'ion chromate CrO_4^{2-} est considéré comme l'inhibiteur passivant par excellence, mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Parmi ces inhibiteurs, on peut également citer les molybdates MoO_4^{2-} , tungstates WO_4^{2-} , les nitrates/nitrites. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement leur concentration lors de leur utilisation.
- Les inhibiteurs par précipitation ou conversion chimique agissent par formation d'un film superficiel constitué de sels ou de complexes métalliques insolubles à la surface du métal. Généralement les sels comme, les silicates, les phosphates, les polyphosphates précipitent facilement sous forme de couche au contact de cations métalliques. D'autres inhibiteurs de type cations métalliques comme l'ion Ca^{2+} ou Zn^{2+} précipitent en surface du métal grâce à une augmentation de pH local provoqué par la réduction de l'oxygène dissous.

Cependant, aucune des trois classifications n'est tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement. Actuellement, la recherche s'intensifie autour des composés "écologiques" tels que les carboxylates, les tannins, les acides aminés qui ont fait l'objet de travaux récents [24].

I.3 Inhibiteurs de corrosion dans les milieux acides (inhibiteurs de décapage)

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Les solutions aqueuses d'acides inorganiques et organiques sont utilisées pour le nettoyage chimique des aciers au carbone, des aciers inoxydables, du titane, du cuivre et d'autres alliages. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la présence des substances organiques ou inorganiques dissoutes [28]. Lomonosov (1743-1756) a été le premier à faire de larges expériences systématiques sur l'étude de l'action des acides sur les métaux [22].

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques. Ces substances organiques ayant des atomes de N, S ou O avec des paires d'électrons libres, ou certains composés d'ammonium quaternaire sans électrons donneurs. La thiourée $CS(NH_2)_2$, les amines, les polyamines, les amides, les imidazolines, l'ortho- et para-tolylthiourée, la quinoléine, les dérivés de l'acide thioglycolique et l'acide 3-mercaptopropionique, la gélatine, la caséine, le sorbitol, l'agar agar, la dekstrine et la katapine, à des concentrations de 0,01 à 0,2% en poids (100 à 2000 ppm) sont utilisés dans des milieux acides. Habituellement, des mélanges de diverses amines de haut poids moléculaire sont utilisés dans l'industrie comme inhibiteurs de décapage. Certains d'entre eux fonctionnent comme des inhibiteurs cathodiques et ralentissent la réduction cathodique des cations

hydrogène, d'autres fonctionnent comme des pelliculeuses et empêchent la pénétration des cations hydrogène dans les surfaces métalliques [29].

I.4 Méthodes d'évaluation des inhibiteurs de corrosion

I.4.1 Détermination de la vitesse de corrosion

Dans les premiers temps de l'industrie, en particulier l'industrie pétrolière, la sélection des inhibiteurs a été effectuée sur une base d'essai et d'erreur. Des études fondamentales intensives sur les inhibiteurs de corrosion et les facteurs influençant leur efficacité ont été en cours au cours des 50 dernières années [30].

Avec le développement industriel et technologique, les méthodes d'évaluations de la corrosion sont plus diversifiées. Les plus utilisées et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu HCl sont les suivantes :

- ◆ La gravimétrie (ou la perte de masse) ;
- ◆ Les techniques de polarisation potentiodynamique ;
- ◆ La voltamétrie cyclique ;
- ◆ La spectroscopie d'impédance électrochimique ;
- ◆ Méthode d'évolution de l'hydrogène.

I.4.2 La gravimétrie

D'une façon générale, l'étude de la corrosion fait appelle en premier lieu aux méthodes directes ; par excellence c'est la mesure de perte de masse. Mais dans des conditions spécifiques, on fait appelle à la détermination de la teneur en espèce dissoute dans le bain acide par la torche à plasma, mesure de l'épaisseur de l'échantillon avant et après expérimentation [31].

La mesure de perte de poids présente l'avantage d'être d'une mise e œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important [32]. Elle consiste à mesurer la perte de masse (Δm) subit par un échantillon de surface (S) pendant un temps (t) d'immersion dans une solution corrosive maintenue à

température constante. La vitesse de corrosion (W_{corr}) est donnée par l'expression suivante (I.9) :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{t.S} (mg.h^{-1}cm^{-2}) \quad (I.9)$$

Où Δm , perte de masse (exprimée en mg), t : temps d'immersion (exprimé en heure), S : surface (exprimée en cm^2).

L'efficacité inhibitrice (EI %) d'un composé est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de la corrosion du système électrochimique en absence et en présence de l'inhibiteur. Elle est calculée à partir de la relation suivante (I.10):

$$EI = \left(1 - \frac{W_{corr}}{W_{inh}}\right) \times 100 \quad (I.10)$$

Où W_{corr} et W_{inh} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

I.4.3 Méthodes électrochimiques

Analyser, étudier, comprendre des cas de corrosion en solution et chercher des moyens de lutte ou de prévention nécessitent pratiquement toujours de se référer à l'électrochimie. Les méthodes et techniques électrochimiques apparaissent souvent comme incontournables [20]. Ces méthodes permettent d'expliquer les processus d'inhibition, de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la dégradation, de quantifier et de prévoir. La variété des données fournis par ces méthodes permettent de choisir parfois plus judicieusement les méthodes adéquates de protection et de prévention [33]. Notons que les grandeurs électrochimiques déterminées traduisent en paramètres électriques les processus chimique responsables de la corrosion par l'entremise d'échanges d'électrons à l'interface matériau/milieu corrosif.

Un bref aperçus sur l'interface métal/électrolyte est incontournable pour la compréhension des différents mécanismes réactionnels.

I.4.3.1 Notion de la double couche

Par définition, la double couche correspond à la région interfaciale où il se produit une séparation des charges. La notion de double couche est

essentielle pour comprendre et expliquer le comportement de l'interface métal/électrolyte. En effet, le métal comporte des électrons libres, mobiles, susceptibles de "quitter" le métal. La densité d'électrons est distribuée de telle sorte que la charge électrique n'est pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques :

- ◆ Transport des espèces réactives au sein de l'électrolyte souvent associé à des réactions chimiques dans ce dernier ;
- ◆ adsorption des espèces réactives sur l'électrode ;
- ◆ réactions chimiques et électrochimiques interfaciales se déroulant souvent en plusieurs étapes mono-électroniques.[34]

Trois modèles ont été proposés pour décrire les propriétés des interfaces électrochimiques. Le premier est celui de Helmholtz, amélioré par Gouy-Chapman pour tenir compte des variations de concentration entre le milieu et l'interface. Puis Stern a combiné les deux modèles précédents. Les propriétés de l'électrolyte dans cette zone, concentration des espèces (actives ou non), épaisseur, etc, influencent le comportement du métal dans la solution, et donc sa dissolution (Figure I.7).

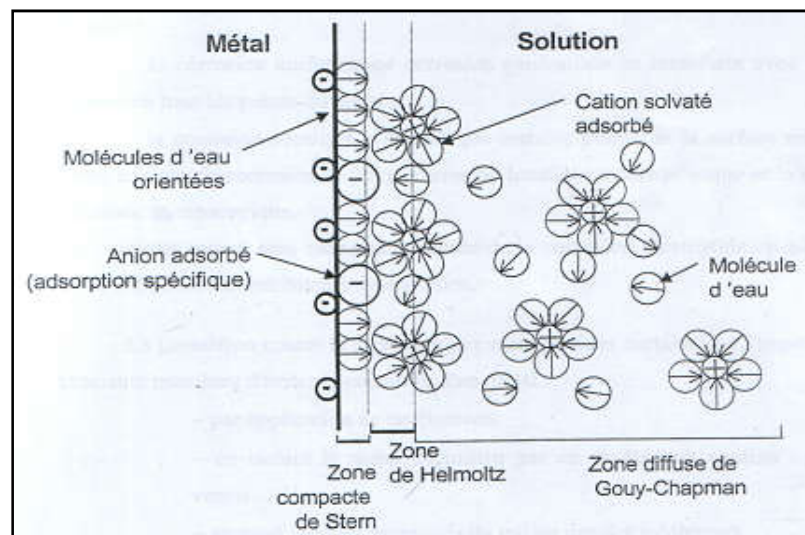


Figure I.7 : Modèle de la double couche interfaciale métal/solution [35].

D'une manière très générale, toute interface entre deux milieux ayant des propriétés de conductibilité différentes se comporte comme un condensateur emmagasinant une charge électrostatique Q fonction de la différence de potentiel appliquée. En électrochimie, cet effet est décrit par la capacité de la double couche électrochimique notée C_{dc} . A tout instant, elle donne donc lieu à un courant capacitif de déplacement. Ce courant s'ajoute au courant donnant lieu à un transfert effectif de charge, donc à une réaction électrochimique à travers l'interface. L'interface peut être électriquement représentée par la mise en parallèle d'un condensateur de capacité C_{dc} et de la résistance de polarisation R_{tc} (Figure I.8).

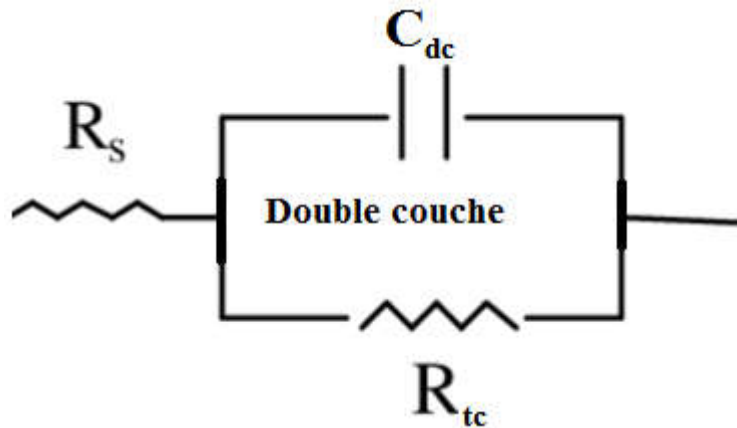


Figure I.8 : Circuit électrique équivalent à l'interface métal-solution

Les caractéristiques de la double couche (D.C), sont modifiées par l'adsorption des molécules organiques des inhibiteurs. L'adsorption d'une molécule organique à longue chaîne augmente l'épaisseur de la D.C et la présence d'une molécule organique dans D.C diminue également la constante diélectrique efficace de C_{dc} . Ainsi, la capacité de la double couche C_{dc} , par unité de surface est donnée par l'expression (I.11):

$$C_{dc} = \frac{\epsilon}{l} \quad (I.11)$$

Les capacités de la double couche sont fréquemment mesurées en utilisant des techniques d'impédance électrochimique [36].

I.4.2.2 Méthode électrochimique stationnaire

Cette technique se base sur la polarisation du système électrochimique. La réponse en potentiel-courant de la cellule électrochimique est déterminée sur une plage de potentiel souhaitée. Par la suite, la relation entre le potentiel-courant (E-I), est déterminée. Les expériences peuvent être déterminées en deux façons : mode potentiostat, où le potentiel est contrôlé et le courant résultant est mesuré $I=f(E)$, ou mode galvanostat, où le courant est contrôlé et le potentiel résultant est mesuré $E=f(I)$.

Suivant la valeur de la surtension, deux cas se présentent :

- ◆ Surtension élevée : L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion E_{corr} , donne la densité de courant de corrosion I_{corr} (A.cm^2). C'est la méthode d'extrapolation des droites de Tafel basée sur l'équation $\log I = f(E)$.
- ◆ Surtension faible : On s'intéresse à la résistance de polarisation R_p , qui est la pente $\left(\frac{\Delta I}{\Delta E}\right)$ à $I = 0$, de la courbe stationnaire, $I=f(E)$

Coté expérimental, le potentiostat est l'instrument électronique qui réalise l'expérience de polarisation électrochimique. Il comprend une alimentation pour le courant imposé sur la cellule électrochimique et des circuits qui mesurent et contrôlent le potentiel de réglage des valeurs. Un voltmètre à haute impédance mesure le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence sans affecter le potentiel de l'électrode de travail. Un ampèremètre à faible résistance mesure le flux de courant entre le compteur et les électrodes de travail, sans affecter le flux de courant.

Une cellule électrochimique comprend l'échantillon de métal, ou électrode de travail, la contre-électrode et une électrode de référence. Une sonde à pont de sel s'étend depuis le compartiment de l'électrode de référence jusqu'à l'électrode de travail sans la toucher (Figure I.9) [4].

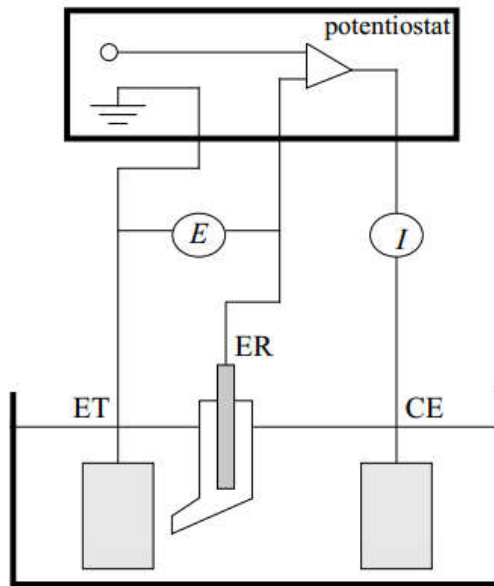


Figure I.9 : Système potentiostat-cellule électrochimique à trois électrodes. et : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode.

I.4.2.3 Méthodes électrochimique non-stationnaire

La réaction électrochimique est un processus hétérogène, constitué par une séquence de processus physico-chimiques, adsorption, réactions à la surface de l'électrode (transfert de charge) avec éventuellement des réactions chimiques et des étapes physiques comme phénomènes de transport et de transfert [37]. Plusieurs méthodes sont disponibles, elles se différencient les unes des autres par la forme du signal appliqué : un balayage, une impulsion ou une modulation.

1) Méthodes à balayage en potentiels : la voltammétrie

Dans la méthode voltamétrique, on suit le courant qui résulte d'une réaction électrochimique en fonction du potentiel appliqué à l'échantillon. Pour avoir un diagramme cyclique, on doit effectuer un balayage de potentiel dans les deux sens (réduction et oxydation). La forme des voltamogrammes permet de connaître le mécanisme réactionnel (figure I.10).

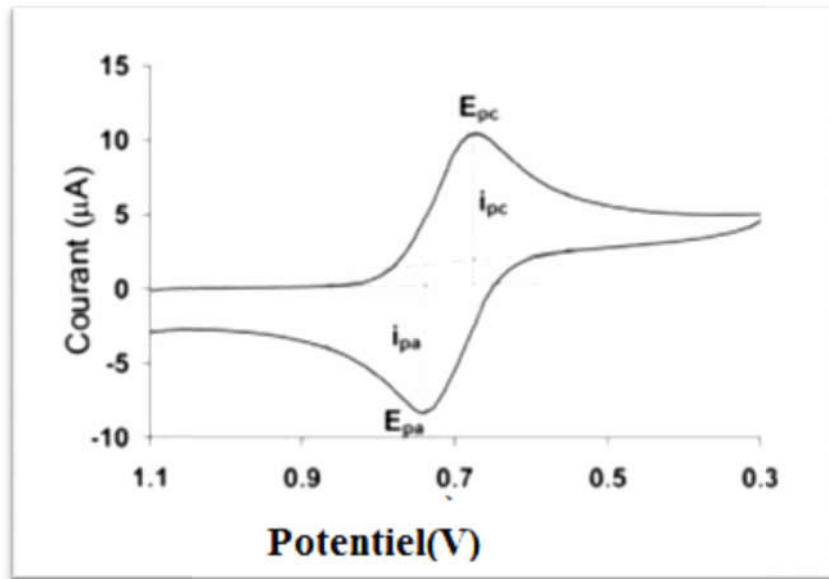


Figure I.10 : Représentation graphique d'une Voltammétrie cyclique.

En corrosion, cette méthode permet d'identifier les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires.

2) Méthodes impulsionnelles : la chronoampérométrie

Cette technique se base sur la détermination de l'intensité de courant en fonction du temps pendant que le système revient à l'équilibre ($I = f(t)$), le seul phénomène de transport étant la diffusion. Dans le cas d'un système électrochimique, une décroissance rapide de la densité de courant I jusqu'à sa stabilisation indique la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant que la valeur de I est faible. En revanche, une augmentation de la densité de courant laisse penser que le film conduit plus facilement le courant, ce qui peut être une conséquence de sa dissolution partielle (figure I.11)[38].

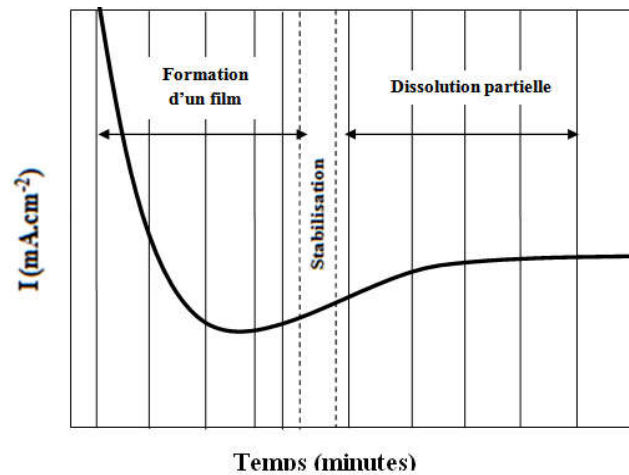


Figure I.11 : Exemple de courbe chronoampérométrique [38].

3) Méthode par modulation : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

La plus courante des techniques non stationnaires est l'impédance électrochimique où la fonction d'excitation en potentiel est le plus souvent de type sinusoïdale avec variation de fréquence. Notons que le principe de cette technique, sera plus développé dans le chapitre II. A titre indicatif, elle consiste à appliquer un signal sinusoïdal en potentiel (ou en courant) de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel), pour différentes fréquences du signal de perturbation.

Le courant est déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel, comme indiqué par les équations (I.12) et (I.13).

$$E = E_c + \Delta E \sin \omega t \quad (I.12)$$

$$I = I_c + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (I.13)$$

Où ω représente la vitesse angulaire appelée aussi la pulsation et φ le déphasage entre deux signaux.

L'instrumentation d'impédance à courant alternatif, est un outil standard dans le laboratoire de corrosion moderne. Non seulement ces systèmes sont entièrement automatisés par contrôle informatique, mais un logiciel approprié est également disponible pour l'analyse de données. L'impédance a été appliquée avec succès aux problèmes liés à l'interface métal/solution, à l'inhibition de la corrosion, à l'anodisation et aux traitements de surface, et au comportement à la corrosion des revêtements organiques [36].

I.5 Techniques d'analyse de la surface

L'interaction des matériaux avec l'environnement, susceptible de provoquer la corrosion, se produit à la surface de ces matériaux. Une bonne connaissance de la composition et de la structure de cette surface est donc indispensable à la compréhension des réactions chimiques ou électrochimiques responsables de la corrosion [20].

Il est très important que l'appareil le plus approprié pour la proposition d'analyses soit choisi parmi différentes techniques analytiques.

I.5.1 Diffraction de rayon X

La diffraction de rayon X permet la caractérisation fine des matériaux cristallisés massifs ou sous forme de poudre : métaux, minéraux. Dans le cas de corrosion cette technique permet de mettre en évidence la formation ou non d'oxyde de fer à la surface du métal avant et après inhibition [39].

Lorsque les rayons X de la longueur d'onde d'environ 0.1 nm, qui est approximativement égale à l'espacement entre les réseaux des échantillons, sont irradiés, les rayons X sont dispersés par l'électron dans les atomes. Les rayons X dispersés interfèrent l'un avec l'autre et s'intensifient mutuellement à certains angles Il est appelé 'rayon X diffracton' (Figure I.12).

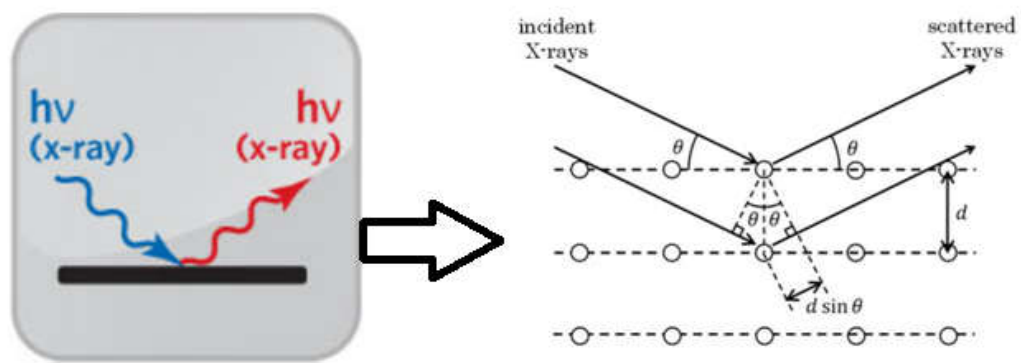


Figure I.12 : Illustration schématique de la diffraction des rayons X.

Les angles où les rayons X dispersés s'intensifient l'un avec l'autre sont dérivés de l'équation de Bragg (équation I.14) :

$$2d_{(kl)} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (I.14)$$

- d : espacement des treillis des échantillons
- θ : Angle d'irradiation des rayons X
- n : Un entier positif
- λ : Longueur d'onde des rayons X

L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. La forme des pics contient des informations intéressantes. Un pic est caractérisé par sa hauteur, l'intensité maximale enregistrée, sa largeur. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide d'une recherche dans la base de données standard ICDD (International Centre for Diffraction Data) des schémas de diffraction des rayons X

I.5.2 Spectroscopie infra-rouge

L'identification de composés organiques par spectroscopie dans l'infra-rouge moyen, et par conséquent l'analyse qualitative, est une technique qui voit son application dans la corrosion de plus en plus. Son utilisation réside dans sa simplicité et d'un autre côté, dans les informations obtenues sur les liaisons entre les molécules organiques de l'inhibiteur et la surface du métal [40, 41].

La procédure d'identification des composants nécessite deux étapes. Détermination de la nature des groupements fonctionnels d'après l'examen du domaine de fréquence des groupements fonctionnels ($3600-1200\text{ cm}^{-1}$). Ensuite, l'examen du domaine des empreintes digitales ($1200-600\text{ cm}^{-1}$) par comparaison avec le spectre de composés purs qui contiennent les groupements fonctionnels identifiés dans la première étape. Pour des valeurs du nombre d'onde inférieur à 800 cm^{-1} , on peut observer des absorptions dues à C-Cl et C-Br [34].

I.5.3 Microscopie électronique à balayage

A la fois technique de contrôle de routine et méthode puissante d'investigation, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) permet une analyse

locale ou globale des matériaux non organiques les plus divers. De plus, cette technique permet de réaliser une analyse quantitative aussi bien sur échantillons massifs de quelques centimètres carrés que sur des fragments, particules ou résidus de quelques microns.

Dans le Microscope électronique à balayage (MEB), le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin, d'électrons accélérés d'un diamètre pouvant varier de quelques nanomètres à un micromètre environ. Ce faisceau est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentille électromagnétique (figure I.13). L'intensité des électrons réémis par la surface dépend de l'orientation et de la composition de celle-ci.

Le pouvoir de résolution du MEB dépend de la taille de la zone d'où provient le signal utilisé pour former l'image : environ 1 à 4 μm avec les électrons rétrodiffusés et les rayons X ; 5 nm avec les électrons secondaires, ce qui permet d'atteindre des grossissements utiles de 50 000 x. La profondeur de champ du MEB est d'environ 100 fois supérieur à celle d'un microscope optique (500 μm à 100 x et 30 μm à 2000 x), ce qui permet d'observer des surface présentant des reliefs, telles que des surfaces de rupture [42].

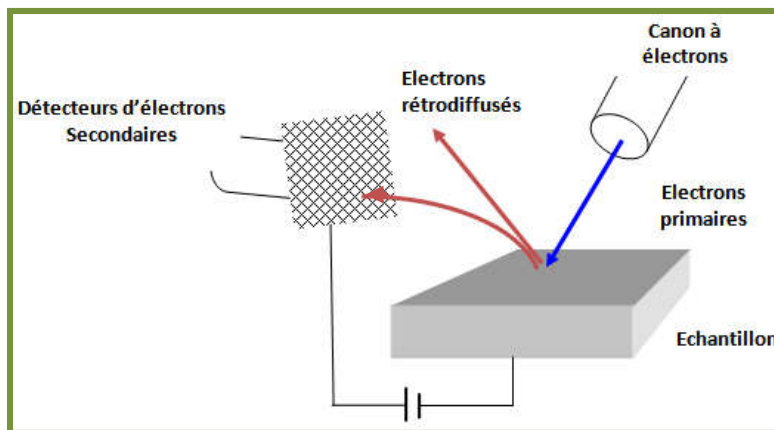


Figure I.13 : Schéma représentant les interactions électrons-matière dans la technique MEB

Pour l'observation au MEB, les échantillons ne requièrent aucune préparation spéciale, à condition qu'ils soient des conducteurs électriques. La possibilité d'observation directe de la surface des échantillons, fait que cet instrument est très sollicité en corrosion. Couplé à un spectromètre de rayon X, le MEB permet de faire des analyses chimiques sur de très petits volumes de matière, ou d'obtenir des images qui montrent la répartition spatiale des éléments [42].

I.5.4 Spectroscopie Auger

La spectroscopie d'électrons Auger (AES ; Auger Electron Spectroscopy) représente aujourd'hui la plus importantes des méthodes d'analyse chimique de surface. Elle est basée sur l'excitation des électrons « Auger ». L'ionisation des atomes est provoquée par des électrons [43].

Dans La spectroscopie d'électrons Auger (AES), une surface de quelques dizaines de μm^2 est bombardée par des électrons. Les électrons émis sont récoltés pour identifier et localiser l'élément présent en surface d'un objet. Cette analyse élémentaire de surface avec une résolution spatiale d'environ 10 nm est très utilisée pour l'étude d'altérations car elle permet de déterminer les ségrégations superficielles en complément de la méthode XPS.

Les spectres Auger sont constitués de quelques pics caractéristiques situés dans le domaine qui s'étend de 20 à 1000 eV. Les principaux atouts de cette technique résultent de sa sensibilité aux atomes de petit nombre atomique, de sa résolution spatiale élevée qui permet une étude détaillée de la surface solide.

I.5.5 Spectroscopie des photo-électrons X

La spectroscopie de photoélectrons (XPS, X-ray photoelectron Spectroscopy) occupe une place centrale, car elle offre la possibilité d'une analyse extrêmement sensible à la surface et permet de déterminer l'état d'oxydation des éléments présents. La surface à analyser est soumise à un flux de photons mono-énergétiques d'énergie $h\nu$, émis par une source de rayon X. les photons pénètrent dans le solide et ionisent les atomes ; des photo-électrons

sont éjectés du matériau et analysées à l'aide d'un spectromètre. On enregistre ainsi le nombre d'électrons en fonction de leur énergie cinétique [44].

La spectroscopie de photoélectrons (XPS), permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Tous les éléments, sauf l'hydrogène et l'Hélium, sont détectables. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette technique d'analyse est non destructive.

Conclusion

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. En d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, pour un coût minimal, comparant tant les frais d'investissement que d'entretien. En plus, la solution adaptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Dans certains cas (aviation, centrales nucléaires, réacteurs chimiques, etc.), la minimalisation des risques d'accidents prime sur toute autre considération.

PARTIE B : Alternative des inhibiteurs verts

I.6.Introduction

Le défi pour les chimistes et autres est de développer de nouveaux produits, processus et services qui assurent les avantages sociaux, économiques et environnementaux qui répondent aux nouvelles exigences de la vie. Cela nécessite une nouvelle approche qui vise à réduire les matériaux et l'intensité énergétique des procédés et des produits chimiques, à minimiser ou à éliminer la dispersion des produits chimiques nocifs dans l'environnement, à maximiser l'utilisation des ressources renouvelables et à prolonger la durabilité et la recyclabilité des produits.

Pour pouvoir répondre à ces exigences, les chimistes sont confrontés à la découverte et le développement de nouvelles voies synthétiques utilisant des matières premières alternatives ou une chimie plus sélective, et concevoir des produits chimiques moins toxiques et intrinsèquement plus sûrs. L'idéal sera la combinaison d'un certain nombre d'objectifs environnementaux, sanitaires et sécuritaires, et économiques [45].

La réflexion environnementale se doit toujours d'être globale, et la prévention de la corrosion n'est pas forcément neutre. Ainsi, les inhibiteurs ou les peintures peuvent finir un jour dans la mer, et les métaux incorrodables à fort contenu énergétique augmentent nécessairement l'effet de serre [6].

Le critère de sélection des inhibiteurs de corrosion au XXe siècle a considérablement changé. Avant les années 1960, c'était l'efficacité, puis jusqu'aux années 1980, c'était l'économie, maintenant le critère principal est l'écologie. Des recherches intensives ont été menées sur la substitution des inhibiteurs toxiques aux produits moins toxiques ou non toxiques. Par exemple, les extraits végétaux de feuilles d'aloès et de pelures d'oranges, de mangues et de grenades, de tabac, de poivre noir, de graines de ricin, de gomme d'acacia et de lignine sont recommandés pour la protection de l'acier contre la corrosion par les acides [29].

Il n'existe pas de définition claire et acceptée des inhibiteurs de corrosion «respectueux de l'environnement» ou «verts». Ils doivent être évalués du point de vue de la santé, de la sécurité et de l'environnement. Les inhibiteurs de corrosion doivent être peu toxiques (mieux non toxiques), biodégradables, à faible bioaccumulation et ne pas contenir d'éléments et de composants nocifs [29].

I.7 Impact environnemental des inhibiteurs

Au cours des dernières années, de nombreux articles, livres, et conférences ont porté sur le thème de réduire les impacts négatifs des activités humaines sur la planète et sur sa capacité à soutenir la vie. Souvent, à partir de ces discussions, les objectifs spécifiques ont vu le jour, tels que la réduction des déchets, l'augmentation du recyclage, ou approchant la durabilité. Ces déclarations peuvent être très utiles pour fournir une vision de ce qui doit être atteint. Des approches sont développées pour atteindre ces objectifs butes entre les disciplines, les industries et les secteurs.

Les inhibiteurs de corrosion substances chimique, après utilisation sera rejeté dans l'environnement avec les rejets industriels. Quelques exemples sont donnés à titre indicatif :

- Les inhibiteurs inorganiques contenant les ions (chromate/hydrazine) sont cancérigènes.
- Les inhibiteurs incorporés dans un revêtement protecteur, se dégradent dans la nature.
- Après utilisation, les exploitations du pétrole et du gaz en mer (offshore) évacuent l'eau directement en mer. Cette eau contient des inhibiteurs de corrosion qui présente de graves effets néfastes sur la vie aquatique.

C'est clair que des préoccupations doivent être exprimées quant à l'impact environnemental des inhibiteurs de corrosion.

I.8 Revue bibliographique

Depuis les premières civilisations, l'homme a su profiter des bienfaits de la nature, soit pour se soigner, pour construire des abris, pour se déplacer et même pour protéger les métaux contre la corrosion. Ainsi, au premier siècle après Jésus Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze: de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer.

Cependant, les informations disponibles indiquent que la première utilisation documentée d'inhibiteurs de corrosion semble être celle décrite par Marangoni et Stephanelli [46], qui a utilisé des extraits de sang de blé parmi d'autres substances pour inhiber la corrosion du fer dans les acides. Quelques années plus tard, le premier brevet en inhibition de la corrosion a été donné à Baldwin en 1895 [36], qui a spécifié l'utilisation de produits naturels de plantes, de la mélasse et des huiles végétales, pour la tôle d'acier de décapage dans les acides. Dans le brevet US 640 491 en 1900 donné à Robinson et Sutherland, ils ont utilisé de l'amidon, un matériau biodégradable [46].

En 1930, des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de Chélidoine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage H_2SO_4 . Les protéines animales (produits par des industries de la viande et du lait) ont été également utilisées pour retarder la corrosion dans l'acide. "Antra" faite par sulfonation d'huile d'anthracène où de l'anthracène est composé d'huiles lourdes obtenus dans le fractionnement de goudron de houille ont été utilisés en Russie [46].

Depuis, l'inhibition de la corrosion de l'acier, par les huiles et les extraits de plantes, a fait l'objet de plusieurs recherches, afin de comprendre le mécanisme de l'inhibition de la corrosion des métaux et leurs alliages. Les huiles et les extraits sont obtenus des différentes parties de la plante: feuilles, graines, écorces, racines ou d'autres structures spéciales. Les plantes utilisés sont, dans la plus part des cas, réputées par leurs effets thérapeutiques.

Dans cette optique, une revue chronologique de quelques travaux va être présentée.

Nous avons cité, en particulier, les articles publiés durant les deux dernières décennies.

- ❖ **1981**, Kumkum Srivastav et Poonam Srivastava [47], ont testées diverses parties de plusieurs plantes pour leurs performances dans la protection de l'acier et de l'aluminium contre la corrosion. *Argemone mexicana*, *calotropisprocera*, carotte et ail se sont révélés être de bons inhibiteurs de l'acier dans les milieux neutres, tandis que le tabac, le poivre noir, les graines de ricin, la gomme arabique et la lignine se sont révélés être de bons inhibiteurs de l'acier en milieu acide. Pour l'aluminium en milieu acide, le tabac, la lignine et le poivre noir étaient des inhibiteurs efficaces.

- ❖ **1982**, Salah et al. [48], ont étudié les effets inhibiteurs des extraits aqueux d'*Opuntia ficus indica* et d'*Aloeeru* (feuilles) et d'Orange, Mango et Pomegranate (peaux de fruits) sur la corrosion de l'acier doux, de l'aluminium, du zinc et du cuivre dans les solutions HCl et H₂SO₄. En présence d'une concentration suffisante des extraits dans HCl de 5% à 25°C, l'efficacité inhibitrice vis-à-vis de l'acier diminue dans l'ordre de : 82% (Mango), 80% (Orange et *Aloeeru*), 75% (*Opuntia f.i*), 65% (Grenade).

- ❖ **1985**, l'effet inhibiteur de corrosion, dans le milieu HCl, de plusieurs plantes telles que : *Papaia*, *Poinciana pulcherrima*, *Cassia occidentalis* et *Datura stramonium* et *Papaia*, *Calotropis procera B*, *Azydracta indica* et *Auforpio turkiale sap*, est évaluée par la méthode gravimétrique et les mesures électrochimiques. Tous les extraits, à l'exception de ceux d'*Auforpio turkiale* et d'*Azydracta indica*, ont réduit la corrosion de l'acier avec un rendement de 88% à 96% dans du HCl 1 N et avec une efficacité légèrement inférieure dans du HCl 2N [49].

- ❖ **1993**, Pravinar et al.[50] ont rapporté que l'extrait aqueux des feuilles d'eucalyptus donnent une protection adéquate sur la corrosion de l'acier et du cuivre dans une solution d'HCl 1M. Il a été montré que l'extrait d'eucalyptus est un inhibiteur mixte avec une efficacité d'inhibition qui croît avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et diminue avec l'augmentation de la température.

- ❖ **1995**, Zhang Jian Lei Haihui [51] a mis en évidence l'effet inhibiteur de corrosion de l'extrait des feuilles de bambou. Les résultats montrent que le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu acide chlorhydrique est supérieur à 90%.

- ❖ **1999**, dans une étude faite par Quraishi et al.[52], a été évalué les effets des composés naturels tel que azadirachta indica (feuilles), punica granatum (coquille) et momordica charantia (fruits) sur la corrosion de l'acier doux dans du chlorure de sodium (NaCl) à 3% en utilisant la perte de poids, la polarisation électrochimique et la techniques d'impédance. Les extraits des composés présentent d'excellentes propriétés d'inhibition comparables à celles de l'acide hydroxyéthylidène diphosphonique (HEDP), l'inhibiteur d'eau de refroidissement le plus préféré.

- ❖ **2001**, la mise en évidence de l'efficacité inhibitrice de la vanilline, est réalisée par la perte de masse, évolution de l'hydrogène, thermométrie et technique de polarisation. L'efficace inhibitrice de la vanilline pour l'aluminium dans 5M HCl atteint 98,99%. L'adsorption obéie à l'isotherme de Langmuir[53].

- ❖ **2002**, les taux de corrosion en présence de tanin extraite de mimosa en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier à faible teneur en carbone dans

des milieux d'acide sulfurique ont été mesurés par la méthode de perte de poids dans la plage des températures de (20-60°C). Sanja Martinez a déterminé les énergies libres et les enthalpies pour le processus d'adsorption et les énergies d'activation apparentes, les enthalpies et les entropies du processus de dissolution [54].

- ❖ **2002**, E.Khamis [55] à mis en évidence l'effet inhibiteur de corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,1 M par six plantes : thyme (93,8%), coriande (85,9%), hibiscus (77,4%), anis (90%), nigelle (62,4%) et cresson de jardin (76,2%).

- ❖ **2004**, Abdallah a testé la gomme de guar comme inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone dans 1 M de solution de H_2SO_4 , à l'aide de la perte de poids et des techniques de polarisation de Tafel. Les résultats ont montré que l'efficacité de l'inhibition a augmenté avec l'augmentation de la concentration en gomme guar, qui agissent comme un inhibiteur du type mixte [56].

- ❖ **2004**, l'effet d'inhibition de l'extrait de *Zenthoxylum alatum* sur la corrosion de l'acier doux dans l'acide orthophosphorique aqueux à 20, 50 et 88% a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier doux dans 20, 50 et 88% d'acide phosphorique avec addition de l'inhibiteur a été étudié dans la plage de température 50-80°C. Les résultats ont indiqué que cet extrait est efficace jusqu'à 70°C dans 88% d'acide phosphorique. XPS et FT-IR ont, également, été réalisées pour établir le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans le milieu acide phosphorique. [41].

- ❖ **2005**, l'extrait aqueux des feuilles de henné (*lawsonia*) est testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone, du nickel et du zinc dans

des milieux d'acides, neutres et alcalins, en utilisant la technique de polarisation. L'efficacité d'inhibition augmente lorsque la concentration d'extrait est augmentée. Le degré d'inhibition dépend de la nature du métal et du type du milieu. Pour l'acier et le nickel, l'efficacité d'inhibition augmente dans l'ordre: acide < neutre < alcalin, tandis que dans le cas du zinc elle augmente dans l'ordre: acide < alcalin < neutre [57].

- ❖ **2006**, Abdel-Gaber et al [40]. ont évalué l'effet inhibiteur des extraits de plantes de camomille, Halfabar, cumin noir et l'haricot sur la corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique 1M; par les méthodes électrochimiques. Les mesures SIE ont montré que le processus de dissolution de l'acier se produit sous contrôle d'activation. Les courbes de polarisation indiquent que les extraits végétaux se comportent comme des inhibiteurs de type mixte. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice pour la corrosion de l'acier dans des milieux sulfuriques est de : 92.15% (Camomille), 83.88% (Halfabar), 88.43% (cumin noir) et 82.23% (haricot).

- ❖ **2006**, M. Bendahou et al. [58],. Ont évalué l'effet de l'huile naturelle de romarin en tant qu'inhibiteur non toxique sur la corrosion de l'acier dans des milieux H_3PO_4 à différentes températures. Des techniques gravimétriques et électrochimiques ont été utilisées pour caractériser le mécanisme de corrosion. L'efficacité d'inhibition a augmenté avec la concentration de l'huile naturelle pour atteindre 73% à 10 g/L. Des mesures de polarisation ont montré que l'huile de romarin agissait essentiellement comme un inhibiteur cathodique.

- ❖ **2007**, l'effet d'inhibition de l'extrait de *Zanthoxylum alatum* (Poivre du Sichuan) sur la corrosion de l'acier doux dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5% et 15% a été étudié par L.R. Chauhan et al.

L'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente lorsque la concentration d'extrait végétal augmente jusqu'à 2400 ppm. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ainsi que l'analyse de surface (MEB, XPS et IR-FT) ont été utilisées pour établir la propriété d'inhibition de la corrosion de cet extrait végétal dans une solution de HCl. L'adsorption de cet extrait végétal sur la surface d'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir [59].

- ❖ **2007**, El-Etre a étudié l'action inhibitrice de corrosion de l'extrait aqueux de feuilles d'olivier de l'acier au carbone dans une solution de HCl 2 M. L'adsorption des composants de l'extrait sur la surface de l'acier s'est révélée être un processus spontané et suivre l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'efficacité d'inhibition est grandement réduite à mesure que la température augmente [60].
- ❖ **2009**, Aboud et al.[28], ont étudié l'effet de l'extrait d'algues brunes *Bifurcaria bifurcata* (Bb) sur la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M en utilisant les mesures de perte de poids, de potentiodynamique et de résistance à la polarisation. L'extrait se comporte comme un inhibiteur de type mixte de prédominant anodique. Le mécanisme de l'inhibition est été étudié par spectrophotométrie infrarouge et UV-visible.
- ❖ **2010**, l'action inhibitrice des extraits aqueux des peaux de différents fruits tels que mangue, orange, fruits de la passion et de noix de cajou a été étudié par Janaina Cardozo et al [61]. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'extrait et diminue avec la température. L'adsorption des composants des extraits de peau de fruits à la surface de l'acier au carbone suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

- ❖ **2010**, Marisela Bello et al.[62] ont réalisé une modification physique et chimique de l'amidon de manioc, les composés obtenus ont été évalués comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone dans des conditions alcalines dans des solutions de NaCl à 200 mg L^{-1} . Les propriétés inhibitrices ont été étudiées au moyen d'une spectroscopie d'impédance électrochimique. On a constaté que les amidons modifiés ont des propriétés inhibitrices de corrosion et que leur niveau de protection dépend du type et de la quantité de groupes actifs présents dans les molécules. Les surfaces ont également été étudiées par microscopie à force atomique.

- ❖ **2012**, A.Nabel et al.[63], ont pu constater que L'efficacité d'inhibition de corrosion de l'acier au carbone dans du HCl 1 M par des dérivée de la vanilline, dépendait de leur concentration et des structures chimiques. L'adsorption de ces inhibiteurs s'est avérée obéir au modèle d'adsorption de Langmuir. Les mesures de polarisation ont montré le comportement de type mixte de ces inhibiteurs.

- ❖ **2014**, l'inhibition de la corrosion de l'acier doux, dans une solution d'acide chlorhydrique, par l'extrait aqueux d'Ortie a été étudiée par la méthode gravimétrique, polarisations potentiodynamiques et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour une concentration en extrait d'Ortie de $1,5 \text{ mg cm}^{-3}$, l'efficacité d'inhibition obtenue est de 97% [64].

- ❖ **2015**, l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans une solution d'acide sulfurique par l'extrait de feuilles de *Mussaenda erythrophylla* (MELE) effectuée par A.Koufi, a montré que l'efficacité inhibitrice évaluée par la méthode gravimétrique est de 82% à 50°C , avec une concentration en extrait de 400 mg L^{-1} . Les courbes de polarisation de Tafel ont montré que MELE est un inhibiteur de type mixte. Les

paramètres thermodynamiques ont indiqué une adsorption chimique et physique selon le modèle de Langmuir. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (MFA) ont confirmé ces résultats [65].

- ❖ **2015**, K. Shalabi et al.[66]ont démontré que l'extrait de *Schinus terebinthifolius* est un bon inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone, dans du HCl 0,5 M, avec un taux d'inhibition maximal de 93,3% à 900 ppm de STE. L'adsorption de STE obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. STE agit comme inhibiteur de type mixte mais principalement cathodique dans HCl 0,5 M. Le MEB a montré la formation du film protecteur sur la surface de l'acier en présence de STE.

- ❖ **2016**, avec une concentration de 500 ppm en extrait méthanolique de *Ligularia fischeri*, Prabakaran et al.[67] ont pu avoir une efficacité inhibitrice de 92% dans le cas de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans un milieu HCl 1M. Le mécanisme d'adsorption et la morphologie de surface de l'acier doux, avec et sans inhibiteur, ont été étudiés par UV-visible, infrarouge à transformée de Fourier, Raman, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage / spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) et microscopie à force atomique (MFA).

- ❖ **2017**, avec une efficacité de 96% pour 300 mg /L d'extrait de *Tiliacordata*, Fouda et al.[68], ont prouvé que l'extrait de cette plante est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M. Les résultats de polarisation montrent que l'extrait étudié est un inhibiteur mixte.

- ❖ **2017**, l'extrait de feuille *Lanneacoromandelica* (LCLE), mis en évidence par P. Muthukrishnan comme inhibiteur de corrosion dans H₂SO₄ 1 M. La perte de poids et les techniques électrochimiques ont montré que l'efficacité d'inhibition de LCLE diminue avec l'augmentation de la température et LCLE agit comme un inhibiteur de type mixte. L'adsorption de LCLE sur de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les techniques IR-FT, DRX, MEB et MFA ont confirmé l'adsorption de LCLE sur une surface en acier doux [69].

- ❖ **2018**, l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution de H₂SO₄ 1N en utilisant l'extrait de feuille de *Pongamia pinnata* (*P. pinnata*) a été étudiée par la méthode de perte de poids, la méthode de polarisation potentiodynamique et la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'efficacité d'inhibition maximale a été atteinte à 100 ppm d'extrait de feuille[70].

- ❖ **2018**, les résultats trouvés par M .Prabakaran et al. [71], indiquent que l'efficacité d'inhibition de l'extrait de plante de *Polygonatum odoratum* augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et la diminution de la température en milieu acide. Les méthodes électrochimiques ont clairement montré que l' l'extrait de la plante est un inhibiteur de type mixte.

- ❖ **2018**, l'efficacité d'inhibition a dépassé 90% en présence de 200 mg / L d'extrait de feuille de Ginkgo à toutes les températures testées. L'excellente capacité d'inhibition, attribuée à la formation de films à la surface de l'acier X70, a été confirmée par microscopie électronique à balayage à émission de champ et microscopie à force atomique [72].

Références Bibliographiques :

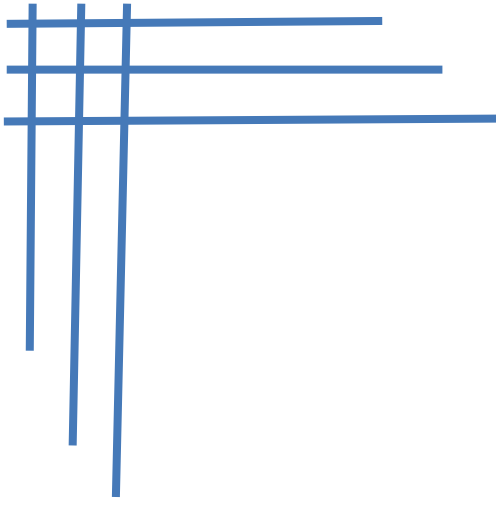
- [1] G. Lesoult, *Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2010.
- [2] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [3] E. Bardal, *Corrosion and Protection*: Springer, 2004.
- [4] J. R. Davis, *Corrosion: Understanding the Basics*: ASM International, 2000.
- [5] G. V. Chilingar, R. Mourhatch, and G. D. Al-Qahtani, *The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers*: Elsevier Science, 2013.
- [6] B. Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [7] C. Hansson, "The impact of corrosion on society," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 42, no. 10, pp. 2952-2962, 2011.
- [8] Z. C. Petrović, "CATASTROPHES CAUSED BY CORROSION," *Military Technical Courier/Vojnotehnicki Glasnik*, vol. 64, no. 4, 2016.
- [9] G. H. Koch, M. P. Brongers, N. G. Thompson *et al.*, *Corrosion cost and preventive strategies in the United States*, 2002.
- [10] F. Balbaud, "Corrosion et protection des matériaux à haute température," Presses Mines ParisTech, 2011.
- [11] V. S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*: Wiley, 2012.
- [12] L. Garverick, *Corrosion in the Petrochemical Industry*: ASM International, 1994.
- [13] A. Wachter, R. Treseder, and M. Weber, "Arsenic as a Corrosion Inhibitor In Sulfuric Acid," *Corrosion*, vol. 3, no. 8, pp. 406-414, 1947.
- [14] I. M. Parker, "Use of Corrosion Inhibitors in Products Pipelines—A Survey of Practices," *Corrosion*, vol. 3, no. 4, pp. 157-168, 1947.
- [15] M. Pourbaix, "Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice," *Corrosion Science*, vol. 14, no. 1, pp. 25-82, 1974.
- [16] D. Kesavan, M. Gopiraman, and N. Sulochana, "Green inhibitors for corrosion of metals: a review," *Chem. Sci. Rev. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 1-8, 2012.
- [17] V. Nobel Pujol, "Etude du mecanisme d'action du monofluoro-phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrsion des armatures metalliques dans le beton," *Thèse de Doctorat, Paris, France*, 2004.
- [18] H. Harek-Roubhi, "Contribution à l'étude expérimentale et théorique de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par des dérivés de l'urée et de la thiourée en milieux acides," *Thèse de Doctorat, Université abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie*, 2009.
- [19] N. E. Hammer, "NACE Glossary of Corrosion Terms," *Mat. Pro*, vol. 4, no. 1, pp. 79, 1965.

- [20] S. Audisio, and G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2010.
- [21] R. Javaherdashti, C. Nwaoha, and H. Tan, *Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries*: CRC Press, 2016.
- [22] A. Subramania, N. Kalyanasundaram, R. Sathiyapriya *et al.*, “Polymeric corrosion inhibitors-an overview,” *Bulletin of Electrochemistry*, vol. 20, no. 2, pp. 49-58, 2004.
- [23] K. Aramaki, “Treatment of zinc surface with cerium (III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl,” *Corrosion Science*, vol. 43, no. 11, pp. 2201-2215, 2001.
- [24] A. Ait aghzzaf, “Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux,” *thèse de Doctorat, université de Lorraine, Nancy, France*, 2014.
- [25] R. François, *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*: Éd. Technip, 2009.
- [26] H. Ouici, O. Benali, Y. Harek *et al.*, “The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5% hydrochloric acid,” *Research on Chemical Intermediates*, vol. 39, no. 7, pp. 3089-3103, 2013.
- [27] C. B. Verma, and M. Quraishi, “Schiff's bases of glutamic acid and aldehydes as green corrosion inhibitor for mild steel: weight-loss, electrochemical and surface analysis,” *International journal of innovative research in science, engineering and technology 2014*, vol. 3, pp. 14601, 2014.
- [28] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Ainane *et al.*, “Corrosion inhibition of carbon steel in acidic media by *Bifurcaria bifurcata* extract,” *Chemical Engineering Communications*, vol. 196, no. 7, pp. 788-800, 2009.
- [29] A. Groysman, *Corrosion for Everybody*: Springer Netherlands, 2009.
- [30] N. R. Council, D. E. P. Sciences, N. M. A. Board *et al.*, *Research Opportunities in Corrosion Science and Engineering*: National Academies Press, 2011.
- [31] V. Ghetta, J. Fouletier, and P. Taxil, *Sels fondus à haute température*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009.
- [32] A. Mercer, “Test methods for corrosion inhibitors: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors,” *British Corrosion Journal*, vol. 20, no. 2, pp. 61-70, 1985.
- [33] G. Béranger, and H. Mazille, *Corrosion and Protection of Metals and Alloys*: Wiley-ISTE, 2012.
- [34] É. Biéumont, *Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale*: De Boeck Supérieur, 2008.
- [35] S. Gastaud, “Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz,” *L'institut National des sciences appliquées de Lyon, Lyon, France*, 2002.
- [36] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*: Springer New York, 2010.

- [37] M. Poux, P. Cognet, and C. Gourdon, *Green Process Engineering: From Concepts to Industrial Applications*: CRC Press, 2015.
- [38] J. Muller, "Étude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate," Thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, 2010.
- [39] S. Ramesh, and S. Rajeswari, "Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 5, pp. 811-820, 2004.
- [40] A. Abdel-Gaber, B. Abd-El-Nabey, I. Sidahmed *et al.*, "Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media," *Corrosion Science*, vol. 48, no. 9, pp. 2765-2779, 2006.
- [41] G. Gunasekaran, and L. Chauhan, "Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 25, pp. 4387-4395, 2004.
- [42] J. P. Bailon, and J. M. Dorlot, *Des matériaux*: Presses Internationales Polytechnique, 2000.
- [43] H. J. Mathieu, E. Bergmann, and R. Gras, *Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003.
- [44] L. Pawlowski, *Dépôts physiques: techniques, microstructures et propriétés*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003.
- [45] J. H. Clark, "Green chemistry: challenges and opportunities," *Green Chemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 1-8, 1999.
- [46] M. Faustin, "Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées)," Antilles-Guyane, 2013.
- [47] K. Srivastav, and P. Srivastava, "Studies on plant materials as corrosion inhibitors," *British Corrosion Journal*, vol. 16, no. 4, pp. 221-223, 1981.
- [48] R. Saleh, A. Ismail, and A. El Hosary, "Corrosion Inhibition by Naturally Occurring Substances: VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit-peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids," *British Corrosion Journal*, vol. 17, no. 3, pp. 131-135, 1982.
- [49] F. Zucchi, and I. H. Omar, "Plant extracts as corrosion inhibitors of mild steel in HCl solutions," *Surface Technology*, vol. 24, no. 4, pp. 391-399, 1985.
- [50] P. Kar, A. Husein, G. Varkey *et al.*, "Inhibition effect of aqueous extracts of Eucalyptus leaves on the acid corrosion of mild steel and copper," *Transactions of the SAEST(India)*, vol. 28, no. 1, pp. 8-12, 1993.
- [51] Z. J. L. Haihui, "A Study on a Corrosion Inhibitor Prepared from the Extraction of Effective Substances in Bamboo Leave [J]," *Plating and Finishing*, vol. 2, 1995.
- [52] M. Quraishi, I. Farooqi, and P. Saini, "Investigation of some green compounds as corrosion and scale inhibitors for cooling systems," *Corrosion*, vol. 55, no. 5, pp. 493-497, 1999.

- [53] A. El-Etre, "Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin," *Corrosion Science*, vol. 43, no. 6, pp. 1031-1039, 2001.
- [54] S. Martinez, and I. Stern, "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimoso tannin/sulfuric acid system," *Applied Surface Science*, vol. 199, no. 1-4, pp. 83-89, 2002.
- [55] E. Khamis, and N. Alandis, "Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe*, vol. 33, no. 9, pp. 550-554, 2002.
- [56] M. Abdallah, "Guar gum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solutions," *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 22, no. 2, pp. 161-175, 2004.
- [57] A. El-Etre, M. Abdallah, and Z. El-Tantawy, "Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 2, pp. 385-395, 2005.
- [58] M. Bendahou, M. Benabdellah, and B. Hammouti, "A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2 M H₃PO₄," *Pigment & resin technology*, vol. 35, no. 2, pp. 95-100, 2006.
- [59] L. Chauhan, and G. Gunasekaran, "Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium," *Corrosion Science*, vol. 49, no. 3, pp. 1143-1161, 2007.
- [60] A. El-Etre, "Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 314, no. 2, pp. 578-583, 2007.
- [61] J. C. Da Rocha, J. A. d. C. P. Gomes, and E. D'Elia, "Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 7, pp. 2341-2348, 2010.
- [62] M. Bello, N. Ochoa, V. Balsamo *et al.*, "Modified cassava starches as corrosion inhibitors of carbon steel: An electrochemical and morphological approach," *Carbohydrate Polymers*, vol. 82, no. 3, pp. 561-568, 2010.
- [63] N. A. Negm, N. G. Kandile, E. A. Badr *et al.*, "Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl," *Corrosion Science*, vol. 65, pp. 94-103, 2012.
- [64] A. Zaabar, R. Aitout, L. Makhloufi *et al.*, "Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts," *Pigment & resin technology*, vol. 43, no. 3, pp. 127-138, 2014.
- [65] A. A. Koffi, S. Muralidharan, and A. Trokourey, "Corrosion inhibition of carbon steel using extract of *Mussaenda erythrophylla* leaves: interfacial action mode in sulfuric acid medium/Inhibition de la corrosion de l'acier à l'aide d'extrait de feuilles de *Mussaenda erythrophylla*: mode d'action interfaciale en milieu acide sulfurique," *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, vol. 40, pp. 31, 2015.

- [66] K. Shalabi, and A. A. Nazeer, "Adsorption and inhibitive effect of Schinus terebinthifolius extract as a green corrosion inhibitor for carbon steel in acidic solution," *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 51, no. 5, pp. 908-917, 2015.
- [67] M. Prabakaran, S.-H. Kim, K. Kalaiselvi *et al.*, "Highly efficient Ligularia fischeri green extract for the protection against corrosion of mild steel in acidic medium: Electrochemical and spectroscopic investigations," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, pp. 553-562, 2016.
- [68] A. Fouda, A. Abousalem, and G. El-ewady, "Mitigation of corrosion of carbon steel in acidic solutions using an aqueous extract of Tilia cordata as green corrosion inhibitor," *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 8, no. 1, pp. 61-73, 2017.
- [69] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, "Adsorption and corrosion inhibiting behavior of Lannea coromandelica leaf extract on mild steel corrosion," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S2343-S2354, 2017.
- [70] T. Bhuvanewari, V. Vasantha, and C. Jeyaprabha, "Pongamia Pinnata as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1N sulfuric acid medium," *Silicon*, vol. 10, no. 5, pp. 1793-1807, 2018.
- [71] M. Prabakaran, S.-H. Kim, A. Sasireka *et al.*, "Polygonatum odoratum extract as an eco-friendly inhibitor for aluminum corrosion in acidic medium," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 32, no. 18, pp. 2054-2069, 2018.
- [72] Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan *et al.*, "Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution," *Corrosion Science*, vol. 133, pp. 6-16, 2018.



Chapitre II

*Techniques expérimentales
& Matériaux*

II.1 Introduction

Dans le présent travail, des efforts ont été pris pour l'étude expérimentale de l'activité inhibitrice des extraits aqueux de différentes plantes, vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide.

Notons que Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de chimie analytique et d'électrochimie (LCAE) de l'Université Abou Backr Bekaid-Tlemcen et au Laboratoire de chimie de la faculté de Technologie de l'Université Tahri Mohamed-Béchar. Enfin, l'analyse de la surface a été réalisée à la Faculté des sciences de l'université de Malaya-Malaisie.

Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques gravimétriques et électrochimiques sont à leur tour présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse chimique et de topographie de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

Dans ce concept, notre étude est répartie en quatre étapes:

- Technique de caractérisation des inhibiteurs utilisés: criblage phytochimique et la spectroscopie infra rouge (IR).
- Méthode de perte de masse.
- Mesures électrochimiques.
- Techniques d'analyse de surface.

Pour pouvoir réaliser cette investigation expérimentale, la présentation des matériaux utilisés dans cette étude est d'une grande importance sachant que l'inhibition de la corrosion débute par la connaissance de la composition chimique du métal étudié, l'environnement corrosif et surement l'inhibiteur en question.

II.2 Matériaux utilisés

II.2 1 Acier

L'acier trouve un grand nombre d'application. Il se trouve dans la construction de bâtiments, la carrosserie et aussi dans les bateaux. L'acier est utilisé aussi dans les boîtes de conserve, les puces électronique. Les outils de coupe et les pièces

couramment usinées sont en grande majorité constitués de métaux ferreux. Ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant, de fait, vulnérables face à la corrosion (échauffement en température, hydrodynamique, ...)[1].

Dans la présente étude, nous utilisons des échantillons d'acier au carbone dont la composition chimique(%) est précisée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier.

Elément	C	S	Si	Mn	Cr
%	0,370	0,016	0,230	0,680	0,077
Elément	Ti	Ni	Co	Cu	Fe
%	0,011	0,059	0,009	0,160	balance

Les échantillons d'acier au carbone, d'une surface active de 15mm x 15mm x 1mm, ont été utilisés pour les mesures de perte de masse et 1 cm² pour les mesures électrochimiques. Les coupons d'acier ont été polis mécaniquement, dégraissés avec l'acétone, lavés dans de l'eau bidistillée et séchés à l'air chaud avant toute utilisation.

II.2.2 Electrolyte

En raison de l'augmentation énorme des activités industrielles, l'acide chlorhydrique est largement utilisé pour le décapage, le nettoyage de l'équipement de la raffinerie et l'élimination des dépôts calcaires des chaudières, des radiateurs des véhicules, etc. Ainsi, les solutions utilisées sont des solutions d'acide chlorhydrique (HCl 1M) avec ou sans inhibiteurs étudiés. Les solutions d'acide ont été préparées à partir de solution commerciale d'acide concentré à 37 % avec de l'eau bidistillée.

II.2.3 Inhibiteurs

L'inhibiteur utilisé lors de cette investigation est à base d'extrait de plantes sahariennes *Hammadascoparia* (HPS), *Zygophyllum Album* L(ZPAL) et *Artémisia Herba* L(AHA). Le choix de ces plantes est guidé par plusieurs facteurs :

- ♣ La disponibilité,
- ♣ Leur utilisation dans la médecine traditionnelle,
- ♣ La non toxicité,
- ♣ Leur prix (non coûteux),
- ♣ Produit naturel

II.2.3.1 Présentation du matériel végétal

Les plantes utilisées dans cette investigation sont *Hammadascoparia*(HPS), *Zygophyllum Album* L(ZPAL) et *Artémisia Herba* L(AHA), ce sont des plantes sahariennes connues par leurs vertus dans la médecine traditionnelle. Elles ont été collectées dans la région de Béchar au sud-ouest Algérien (Figure II.1). La partie aérienne de la plante a été coupée en petits morceaux et séchée à l'ombre à température ambiante pendant deux semaines. La matière végétale est stockée soigneusement dans des sacs hermétiques jusqu'à son utilisation.



Figure II.1 : Position géographique de la wilaya de Béchar

Dans ce qui suit, nous donnons un aperçu général sur les plantes utilisées dans cette investigation. Suit d'une classification scientifique de chaque plante.

❖ *Hammadascoparia*

Hammada scoparia (Pomel) ILJIN (= *Arthrophyton scoparium* Pomel = *Haloxylon articulatum* Boiss. = *Haloxylon scoparium* Pomel) (Chenopodiaceae) [2]; est un petit

buisson dense et sombre à rameaux grêles, très denses; épis floraux courts; fruits à ailes vivement colorées, souvent rose ou rouge (Figure.II.2). Cette plante est très fréquente sur les regs à sols gypseux. Elle se trouve dans les régions arides et semi-arides de l'Algérie, dans d'autres régions de la méditerranée, et aussi le proche orient [2-4]. Les parties aériennes sont utilisées en médecine traditionnelle pour traiter les dermatoses et les piqures des scorpions. Les extraits aqueux ont un pouvoir anticancéreux, anti-spasme et larvicide [5]. Bourogaa et al.[6], ont démontré que les extraits aqueux des feuilles de *H. scoparia* exercent une activité hépatoprotectrice.

Classification scientifique

Règne	Plante
Embranchement	Phanérogames
Sous Embranchement	Angiospermes
Classe:	Eudicots
Ordre	Caryophyllales
Famille	Amaranthaceae
Genre	<i>Hammada</i>
Espèce	<i>H.scoparia</i>
Nom vernaculaire	Remth

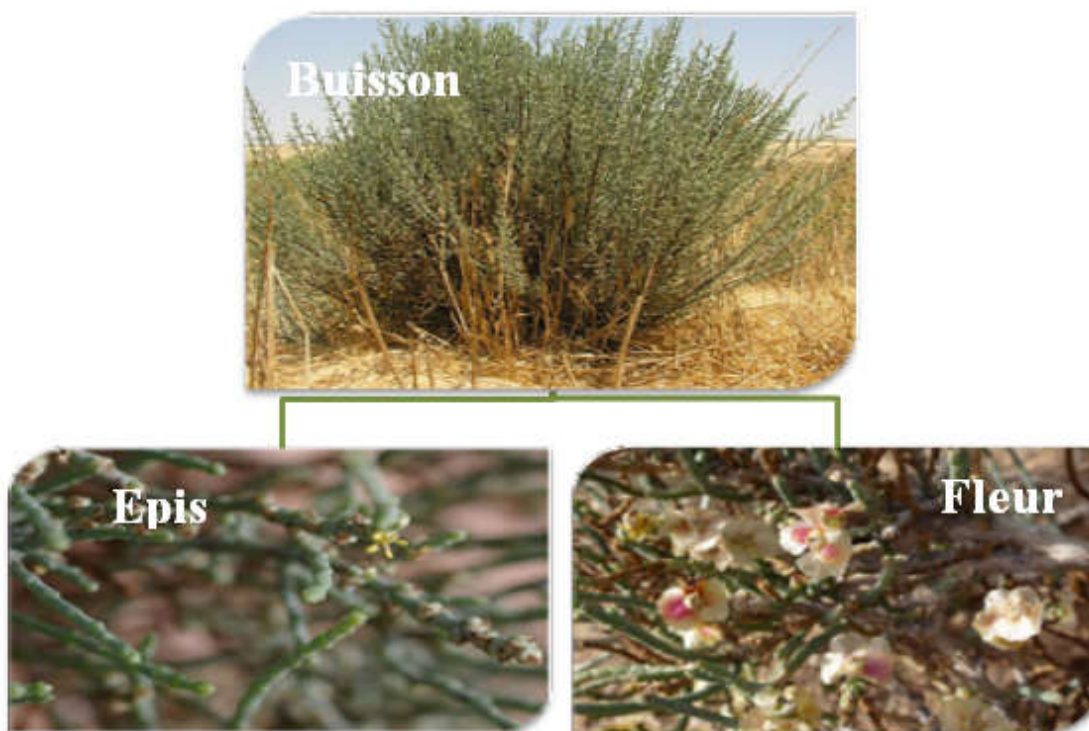


Figure II.2 : La plante *Hammada Scoparia*

❖ ***Zygophyllum alba* L**

Zygophyllum alba L, connue sous le nom de ‘aggaya’, un genre majeur dans la famille Zygophyllacées. *Zygophyllum alba* L est un arbuste faible perpétuel avec de nombreuses tiges ramifiées de 25 à 50 cm, des feuilles et des pétioles succulents opposés[2]. La tige est hautement branchée, les fleurs sont blanches et la floraison se produit au mois de mars. Le fruit contient 5 lobes dilatés soudés à leur base et ensuite l'élargissement du pic (Figure II.3). *Zygophyllum* se trouve dans de nombreux sols sablonneux côtiers et intérieurs salés du monde, Il a une large répartition géographique en Egypte et est commun dans les marais salants secs dans les ceintures costales de la Méditerranée et des mers rouges largement répartis le long des rivages du Sinaï, des Oasis et du delta du Nil (autour des lacs), Il est distribué dans tout le Sahara nord-africain en Arabie et en Afrique orientale tropicale[7], avec une forte tolérance à l'environnement salé et sec[8, 9].

Comme la plupart des plantes appartenant au genre *Zygophyllum* possédant plusieurs effets biologiques, en Algérie, *Zygophyllum album* est employé pour traiter le diabète, les spasmes, les coliques, le rhumatisme et les dermatoses .D'autres vertus telles que les activités anti-inflammatoire, antipyrétique et antivirale sont très connues à ces espèces [10].

Une étude, réalisée par A. Hashemetal[11],pour le traitement de l'eau par les plantes, le *Zygophyllum album* présente une bonne capacité vis-à-vis la biosorption du plomb Pb (II).

Classification scientifique

Règne	plante
Embranchement	Phanérogames/Spermaphytes
Sous Embranchement	Angiospermes
Classe:	Magnoliopsida
Ordre	Sapindales
Famille	Zygophyllaceae
Genre	Zugophllum
Espèce	<i>Zygophyllum album</i> L.
Nom vernaculaire	Aggaya



Figure II.3 : La plante *Zygophyllum Album L*

❖ *Artémisia Herba Alba*

Artémisia Herba Alba, connue sous le nom de 'Chih', est un arbuste nain, herbacée à tiges ligneuses, ramifiées et tomenteuses de 30 à 50 cm de long. Les feuilles sont courtes, sessiles, pubescentes et argentées. Les capitules sont groupés en panicules de petite taille de 1,5 à 3 mm allongés et étroits contenant de 3 à 6 des fleurs jaunâtres. Les bractées externes de l'involucre sont orbiculaires et pubescentes[12] (Figure II.4). *Artémisia Herba Alba L* pousse dans les zones arides du Bassin méditerranéen, et s'étend dans l'Himalaya nord-ouest. Cette plante est abondante dans la péninsule ibérique et atteint une plus grande population dans le centre de l'Espagne qui s'étend sur l'est, le sud et le sud de l'Espagne [13-15].

L'*Artémisia herba alba* est très utilisé au Moyen -Orient et en Afrique du nord comme analgésiques, antibactériens, antispasmodiques et hémostatiques[16]. Il a été prouvé son effet hypoglycémiant [17]. Il a été démontré que l'extrait de la partie aérienne de l'*Artemisia Herba-alba* d'Algérie est une source d'antioxydants et ayant une activités anti-inflammatoires[18]. Cette plante est également suggérée comme une

importante source de fourrage pour les moutons et pour le bétail dans des régions comme les haut- plateau Algérien où il pousse abondamment [19, 20].

Classification scientifique

Règne	Plante
Embranchement	Spermaphytes
Sous Embranchement	Angiospermes
Classe:	Magnoliopsida
Ordre	Asterales
Famille	Asteraceae
Genre	Artémisia
Espèce	Artemisia Herba Alba
Nom vernaculaire	Chih

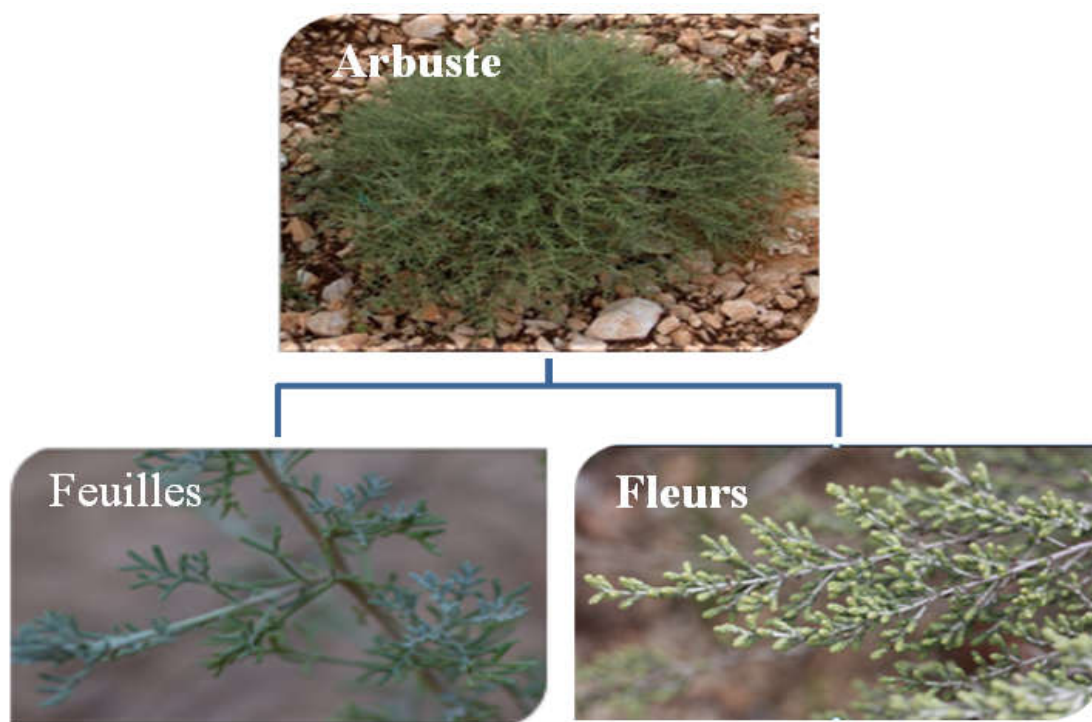
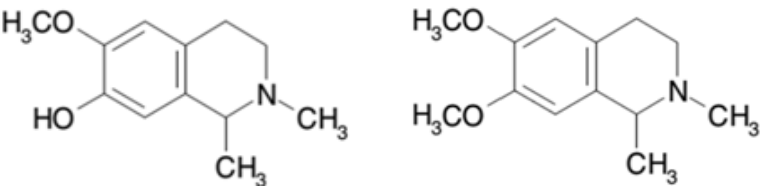
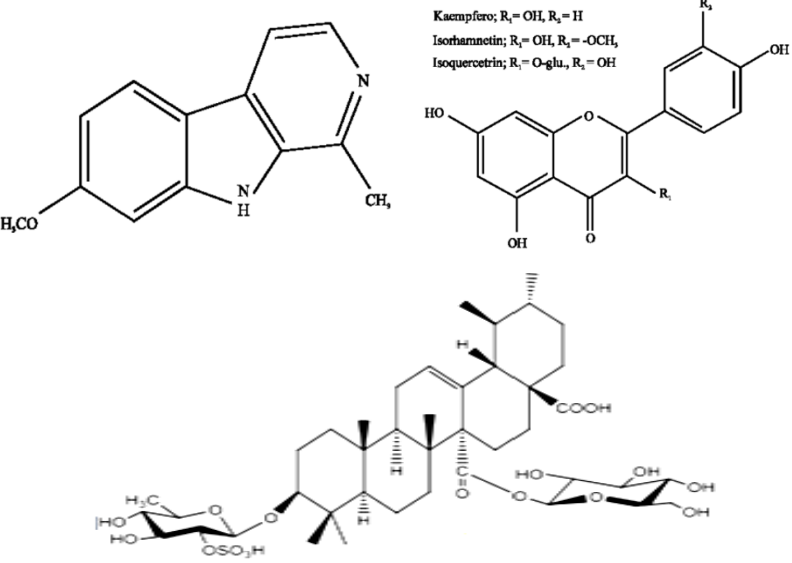



Figure II.4 : La plante *Artémisia Herba Alba*

La littérature indique que plusieurs composés ont été isolés à partir de ces plantes. Ces composés sont regroupés dans le tableau II.2

Tableau II.2 : Exemples de composés isolés à partir de HSP, ZPAL et AHA.

Plante	Structure chimique extraite
<p><i>Hammadascoparia</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • N-methylisosalsoline • Carnegine 	
<p><i>Zygodium Alba L</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Harmanine[21] • Flavonoïde[21] • quinovique -27-O-[[β-D-glucopyranosyl] ester (zygophyloside F)[22, 23] 	 <p>Kaempferol; R₁ = OH, R₂ = H Isohammetin; R₁ = OH, R₂ = -OCH₃ Isoquercetrin; R₁ = O-gluc, R₂ = OH</p>
<p><u>Artémisia Herba Alba</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • lactones sesquiterpéniques [16] 	

II.2.3.2 Préparation des inhibiteurs

Les solutions mères de l'extrait végétal ont été préparées en faisant bouillir une quantité (10 g) de la partie aérienne de chaque plante séchée et broyées, au reflux pendant 5 h dans du HCl 1 M. Les solutions résultantes sont refroidies puis filtrées trois fois. Le filtrat obtenu est concentré jusqu'à l'obtention d'un volume de 100 mL.

[24-26]. La concentration de l'extrait est déterminée en portant 10 mL de filtrat à l'évaporation dans une étuve à 40°C. Le résidu obtenu est pesé [27].

A partir des solutions mères des différents extraits, des solutions d'essai d'inhibiteur ont été préparées dans la plage de concentration de 100-1000 mg/L.

II.3 Caractérisation des inhibiteurs

La caractérisation qualitative des extraits aqueux de HSP, ZPAL et AHA est effectuée par un criblage phytochimique et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

II.3.1 Criblage phytochimique

La phytochimie qualitative ou le screening phytochimique est un ensemble de méthodes et techniques d'analyse des substances organiques naturelles de la plante. Cette technique se base sur des réactions colorées ou de précipitation par des réactifs chimiques spécifiques réalisée sur l'extrait[28, 29]. Le criblage phytochimique génère une première estimationsur les constituants des différents extraits issus des plantes étudiées.

Les réactions de caractérisation phytochimique permettent la mise en évidence des saponosides, flavonoides, cyanidines, antracénosides, anthocyanosides, alcaloïdes, anthraquinone, composé réducteurs, amidon, stérols et triterpènes.

II.3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

A partir du spectre d'absorption, la spectroscopie **IR-TF** permet d'avoir des informations très intéressantes sur la structure d'une molécule. Elle représente une excellente technique d'analyse qualitative. De nombreux groupes fonctionnels peuvent être identifiés par leurs fréquences de vibration caractéristiques. La technique IR est la méthode la plus simple et souvent la plus fiable pour identifier un composé [28].

Pour découvrir les groupes fonctionnels présents dans les extraits aqueux, 10 ml de chaque extrait est porté à l'évaporation dans une étuve à 40°C. Le résidu obtenu est analysé directement par un spectrophotomètre de type Perkin Elmer Spectrum 400 FT-

IR and FT-NIR Spectrometer (*Faculty of Science, University of Malaya, Malaysia.*),
présenté par *la* Figure II .5.

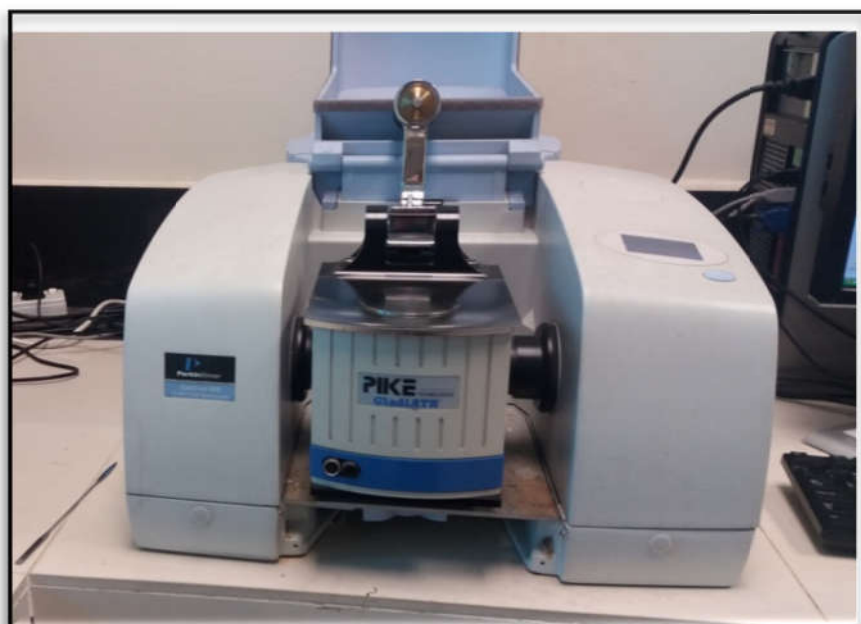


Figure II.5:Spectromètre Infrarouge (Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR and FT-NIR Spectrometer).

II.4 Techniques d'étude

Les techniques d'investigations des inhibiteurs de corrosion sont diversifiées. La plus simple à manipuler est sûrement la méthode gravimétrique. Les méthodes électrochimiques s'avèrent très utiles pour comprendre et interpréter le mécanisme réactionnel.

II.4.1 Méthode gravimétrique

C'est une des plus anciennes techniques d'étude de la corrosion. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Elle est basée sur l'immersion d'un coupon métallique dans le milieu d'essai. Après une période de temps prédéterminée, il est retiré, lavé, séché et enfin pesé.

Dans le présent travail les échantillons d'acier, préalablement préparés et pesés (Figure II.6.a), ont été immergés dans le milieu HCl 1M (100 mL) (Figure II.6.b), en absence et en présence des inhibiteurs. Après un temps d'immersion choisi, les pièces d'acier sont retirées, lavées avec l'eau bidistillée, séchées et pesés à nouveau. La température est maintenue grâce à un bain thermostaté à circulation d'eau de marque Huber (Figure II.6.c).

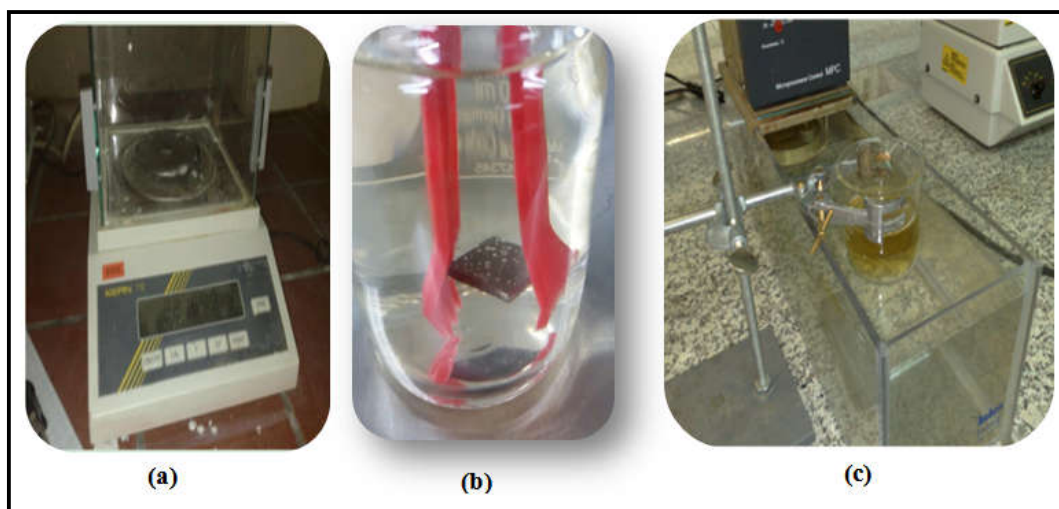


Figure II.6 : Appareil expérimental pour les mesures gravimétriques, (a) la pesée, (b) l'immersion de l'acier et (c) bain thermostaté

La méthode gravimétrique a été utilisée pour étudier l'effet de la concentration de l'inhibiteur, de la température et du temps d'immersion :

- ↪ Effet de la concentration dans l'intervalle de 100-1000 mg/L à la température de 303 K et un temps d'immersion de 3h ;
- ↪ Effet de temps d'immersion pour une concentration optimale et temps d'immersion de 3h.
- ↪ Effet de la température dans l'intervalle de 303-333 K, pour un temps d'immersion de 3h et une concentration entre 200-1000 mg/L.

A partir des mesures de la perte de masse, la vitesse de corrosion, l'efficacité d'inhibition et le taux de recouvrement de la surface ont été déterminées.

❖ La vitesse de corrosion W_{corr} est donnée par l'expression (II.1) :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{t \cdot S} (g \cdot h^{-1} cm^{-2}) \quad (II.1)$$

Où, Δm étant la perte de masse exprimée en g, t la durée du temps d'immersion en heure et S la surface de l'échantillon en cm^2 .

- ❖ L'efficacité inhibitrice EI (%) d'un composé est évaluée à partir de la relation suivante (II.2):

$$EI(\%) = \left(1 - \frac{W_{inh}}{W_{corr}}\right) \times 100 \quad (II.2)$$

Où, W_{corr} et W_{inh} sont respectivement la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

- ❖ Le taux de recouvrement θ_i de la surface métallique est calculé à l'aide de la relation :

$$\theta_i = \frac{EI(\%)}{100} \quad (II.3)$$

II.4.2 Techniques de caractérisations électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. Ces techniques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure. L'aspect quantitatif (tracé de courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètre physique décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge).

L'appareil de mesure le plus utile à l'électrochimie est le potentiostat. La cellule électrochimique la plus courante est la cellule à trois électrodes :

- l'électrode de travail et la contre électrode entre lesquelles passe le courant ;
- l'électrode de référence(ou impolarisable) qui permet d'évaluer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte.

II.4.2.1 Courbe de Polarisation intensité-potentiel

Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}) anodique et cathodique des pentes de Tafel (b_a et b_c) peuvent être évaluées à partir de la région anodique et cathodique des parcelles de Tafel. Les segments linéaires de Tafel, des courbes anodiques et cathodiques, ont été extrapolés au potentiel de corrosion pour obtenir les densités de courant de corrosion (I_{corr}) (Figure II.7).

Pour la méthode de polarisation de Tafel, l'efficacité d'inhibition de la corrosion (EI%) est déterminé à partir des valeurs corrélées d' I_{corr} en utilisant la relation (II.4).

$$EI\% = \frac{I_{corr} - I_{inh}}{I_{corr}} \times 100 \quad (II.4)$$

Où I_{corr} et I_{inh} sont les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

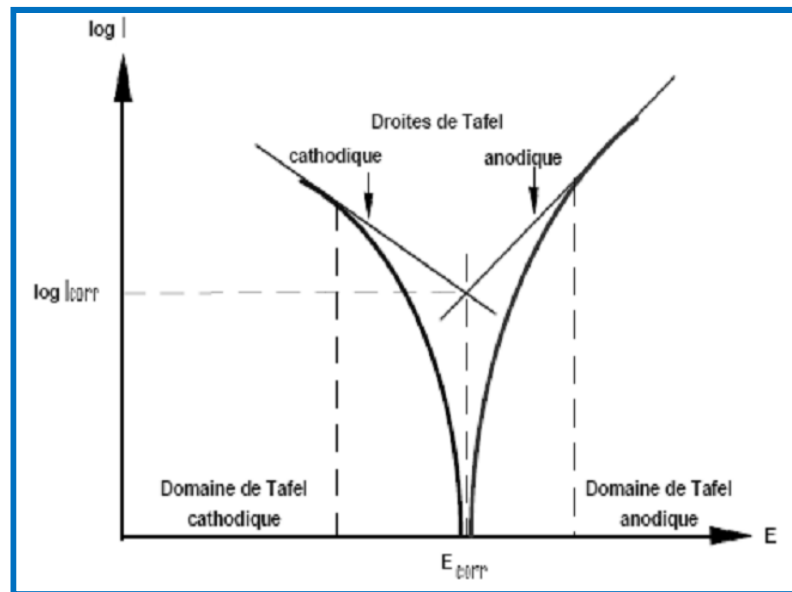


Figure II.7 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

II.4.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global, se déroulant à l'interface électrode/électrolyte (Figure II.8)

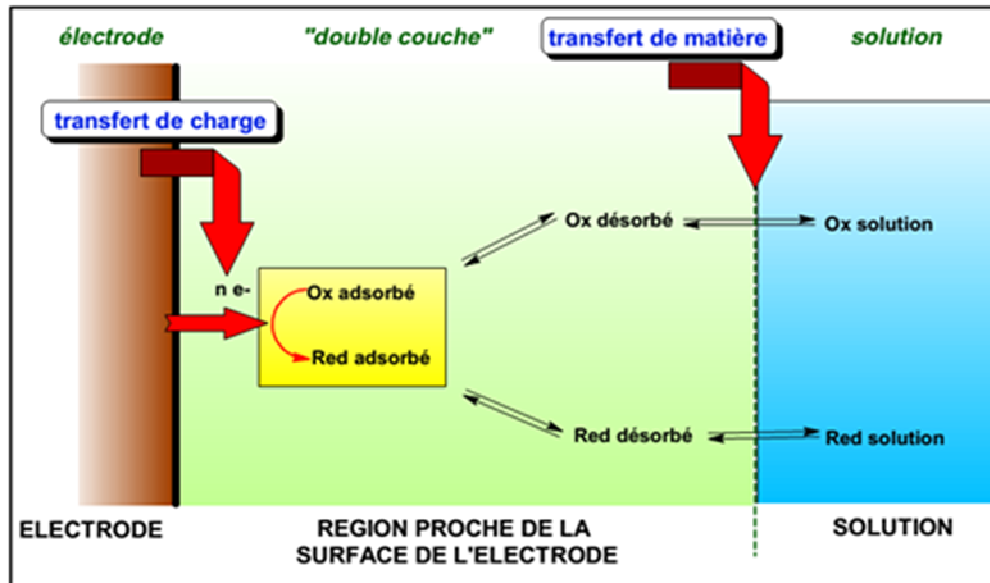


Figure II.8 : Différents processus électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte

a) Principe

Le principe de cette technique, consiste à appliquer un signal sinusoïdal en potentiel (ou en courant) de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel), pour différentes fréquences du signal de perturbation (Figure II.9).

Le courant est déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel. En régime potentiostatique, la perturbation suit l'équation (II.5) [31].

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (II.5)$$

Avec : $\omega = 2\pi f$ est la fréquence de la perturbation

Si l'amplitude ΔE reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité, la réponse en courant s'écrira (équation II.6) :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (II.6)$$

Cette méthode permet donc de déterminer avec précision la vitesse de corrosion, et de connaître le mode d'action du produit [32]. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou d'une formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

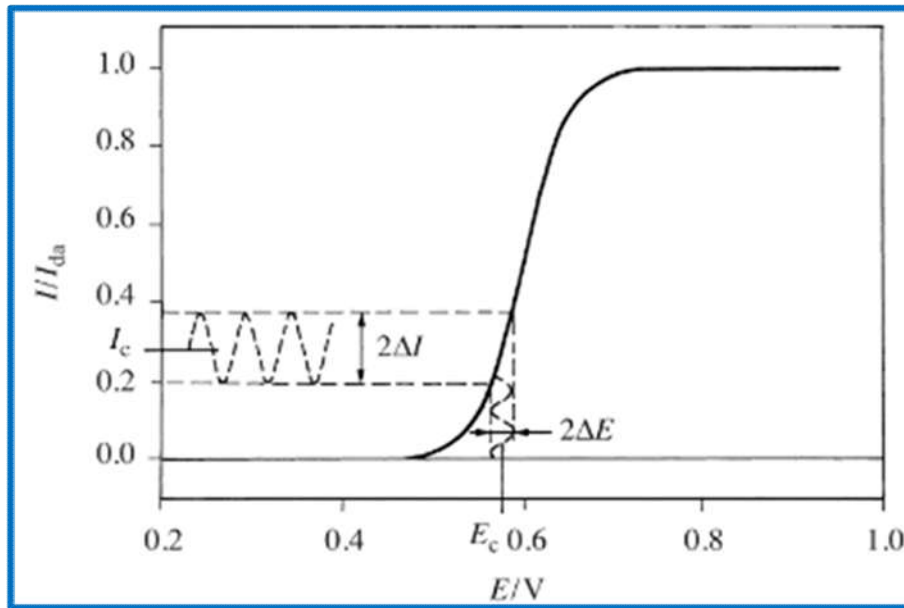


Figure II.9 : Réponse linéaire en courant à une excitation sinusoïdale en potentiel de faibles amplitudes autour d'une valeur stationnaire E_c .

L'aspect plus quantitatif de la SIE permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système : capacité de la double-couche (C_{dc}), résistance de transfert (R_{tc}), capacité du film.

b) Représentation graphique

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (figure II.10) :

- ❖ Soit dans le plan de Bode, sous la forme de deux courbes : le logarithme du module de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence, ou la phase en fonction du logarithme de la fréquence ;
- ❖ Soit sous forme paramétrée en fréquence, dans le plan complexe dit de Nyquist : on trace alors Z_{Re} (partie réelle) en fonction de $-Z_{im}$ (partie imaginaire).

La représentation dans le plan Nyquist est adoptée pour la présentation des résultats issue de la méthode SIE.

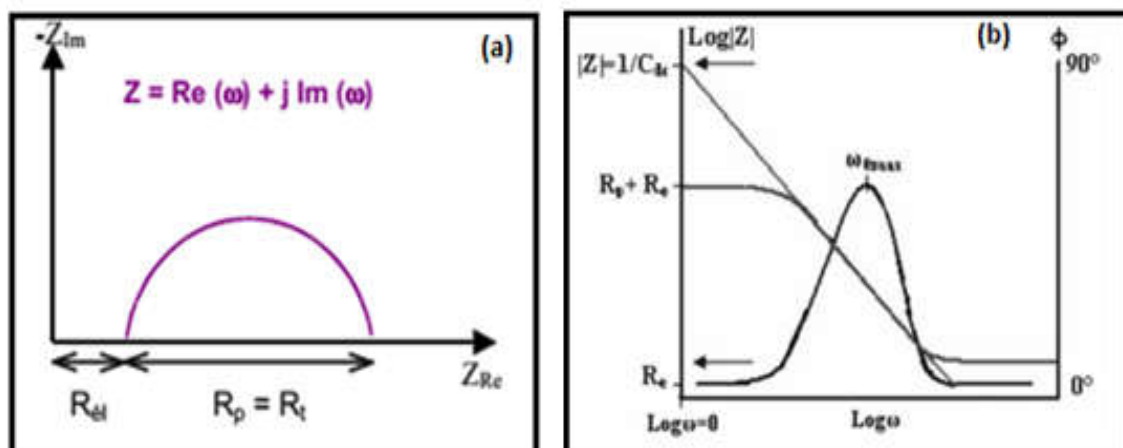

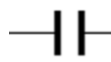




Figure II.10 : Représentation graphique de l'impédance ;(a) plan de Nyquist, (b) plan de Bode.

c) Modélisation du circuit électrique équivalent

A l'interface électrode/électrolyte, les différents phénomènes physicochimiques sont détectables par leur constante de relaxation ou constante de temps, en fonction de la fréquence de perturbation sinusoïdale. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface de l'électrode de travail peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) [33]. Ces derniers ainsi que leur impédance sont regroupés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 :Description des principaux éléments d'un circuit électrique équivalent selon le logiciel [34].

Composante électrique	Symbole	Fonction de transfert de l'impédance	Représentation électrique
Résistance	R	R	
Capacité	C	$-j/\Omega c$	
Inductance	L	$j\omega L$	
Elément de phase constante	Q (Y_0, n)	$(j\omega)^{-n} / Y_0$	CPE 

Les composants électriques placés en série pour les processus successifs ou en parallèle pour les processus simultanés, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R , capacité C , inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques (Figure II.11-II.13). L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps.

d) Interprétation des diagrammes de Nyquist

L'interprétation des spectres d'impédance obtenus est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans un processus global se déroulant à l'interface métal/solution. Ces interprétations reflètent les relations existante entre les évolutions de diagramme d'impédance et les évolutions chimiques ou structurales des éléments constitutifs, telles que : inhibition, la porosité d'électrode, la passivation et la concentration de l'électrolyte.

La réponse obtenue à hautes fréquences ne rend compte que des phénomènes rapides. Celle à basses, voire très basses fréquences, tient compte de l'ensemble du processus (phénomènes rapides et lents). Il est ainsi possible de séparer les diverses contributions d'un mécanisme réactionnel par leur cinétique : étapes de transfert de charges, de diffusion, d'adsorption, de désorption[35].

❖ Systèmes avec un simple transfert de charge

D'après des études antérieures [33, 35], le mécanisme réactionnel de l'inhibition de l'acier dans un milieu acide est gouverné par un simple transfert de charge. Le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist, pour l'adsorption simple d'un inhibiteur, donne une seule boucle capacitive de diamètre égal à la résistance de transfert R_t . L'impédance peut alors être modélisée par le circuit électrique équivalent de la figure II.11, appelé circuit de Randles et qui fait intervenir trois paramètres : R_e , R_t et C , la capacité de double couche c'est le cas de l'attaque d'une surface uniformément accessible, c'est le cas idéal (Figure II.11a).

En réalité, en présence d'hétérogénéités de surface comme c'est le cas d'une simple adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'électrode, les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de

transfert de charges et la capacité de la double couche dans la plan de Nyquist est aplati (figure II.11b) [36]. La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE) [37, 38].

❖ **Système avec étape de diffusion**

Pour d'autres systèmes électrochimiques, le diagramme de Nyquist se complique lorsque le mécanisme du processus faradique diffère d'un simple transfert de charge. Il peut montrer une boucle capacitive à haute fréquence, correspondant au couplage capacité interfaciale-résistance de transfert de charge, et une boucle de diffusion à basse fréquence due au processus diffusionnel. Elle tend vers une droite inclinée de 45° lorsque la couche de diffusion est suffisamment épaisse (droite de Warburg [35](Figure II.12).

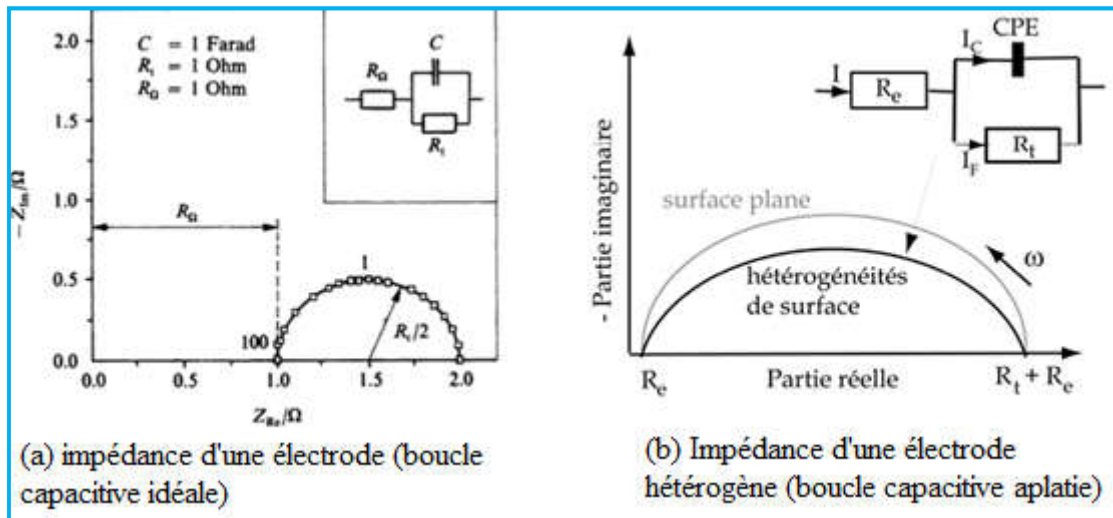


Figure II.11 : Diagramme de Nyquist pour un mécanisme réactionnel gouverné par un simple transfert de charge

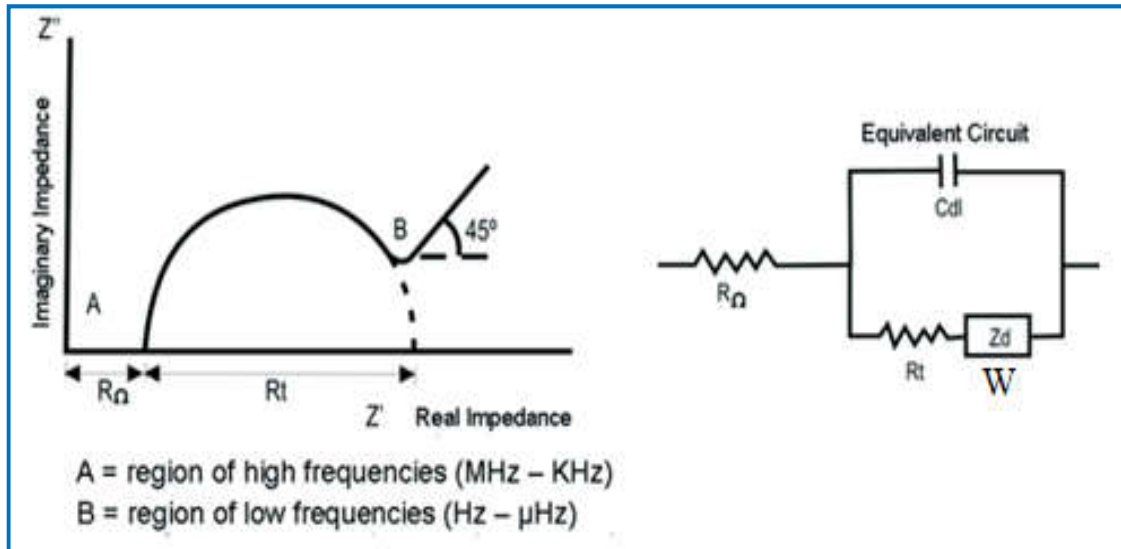


Figure II .12 : Le diagramme de Nyquist et son circuit équivalent, montrant l'effet de l'impédance de la diffusion[39, 40].

❖ **Système avec étape d'adsorption**

Dans un système électrochimique mettant en jeu un processus avec passage par un intermédiaire réactionnel adsorbé à l'électrode, la croissance de films sur l'électrode se traduit par un effet inductif. Un tel processus est présenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive et une boucle inductive ; modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles [37] (Figure II.13).

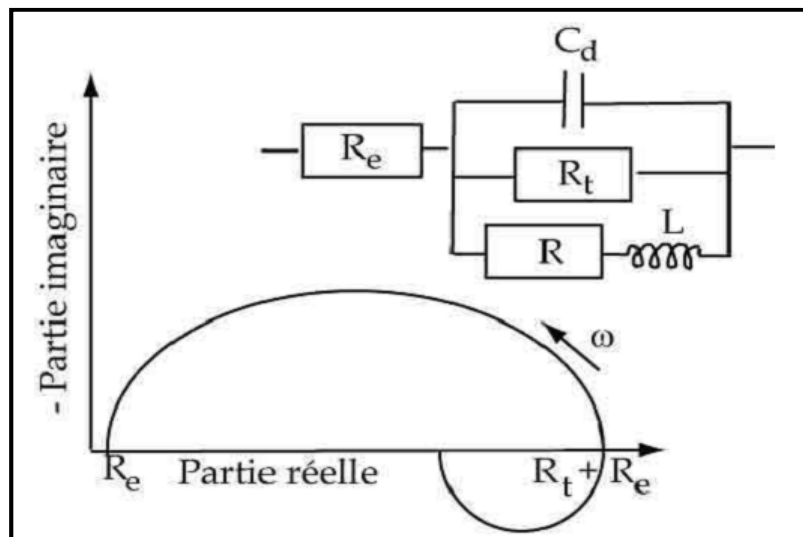


Figure II.13: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [41].

A partir des mesures d'impédance électrochimique, le taux d'inhibition est déterminé par l'équation II.7 :

$$EI\% = \frac{R'_{tc} - R_{tc}}{R'_{tc}} \times 100 \quad (II.7)$$

Où R'_{tc} et R_{tc} représentent respectivement les valeurs de la résistance au transfert de charges en présence et en absence de l'inhibiteur.

Notons que les valeurs de la résistance au transfert de charges sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama[42].

La capacité de la double couche C_{dc} est déterminée à partir de la valeur de l'impédance à phase constante Z_{CPE} . L'élément à phase constante (CPE) tient compte des inhomogénéités de la surface. L'impédance de CPE, Z_{CPE} , est décrite par les expressions (II.8, II.9) :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (II.8)$$

$$Q = \frac{(C_{dc} R_t)^n}{R_t} \quad (II.9)$$

Lorsque Q est un coefficient de proportionnalité, ω est la fréquence angulaire (en rad s^{-1}) et j est le nombre imaginaire. Et n un exposant lié au déphasage et peut être utilisé comme mesure de l'inhomogénéité de la surface [43]. Pour des nombres entiers de $n=1, 0, 1$ CPE est réduit au condensateur d'éléments classiques (C), à la résistance (R) et à l'inductance (L). La valeur de $n = 0,5$ correspond à l'impédance Warburg (W) [44].

Signalons que les valeurs de Q et n sont déterminées par 'fittage' de nos résultats expérimentaux par rapport au circuit électrique approprié en utilisant un logiciel approprié.

II.4.2.3 Partie expérimentale

a) Le dispositif utilisé

Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat PGZ301, type VoltaLab40 de marque Radiometer, piloté par un logiciel 'Voltmaster4' (Figure II.14 a)

b) Description de la cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique de contenance de 200 ml, en verre pyrex à double-enveloppe, munie d'un système conventionnel à trois électrodes (Figure II.14.b). L'acier comme électrode de travail (ET), le disque de Platine comme contre-électrode (CE) et une électrode de calomel saturée Hg/Hg₂ Cl₂ /KCl comme électrode de référence (ECS). Cette dernière est reliée à la cellule par un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placée en face de l'électrode de travail afin de minimiser la résistance due à la chute ohmique. L'électrode de travail (ET) a été immergée dans une solution d'essai pendant 2 h. Toutes les expériences ont été menées à 303 K.

c) Courbe de Polarisation intensité-potentiel

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à 0,5 mV s⁻¹, de 700 à -200 mV. Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 1 heure. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

d) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans notre étude, les mesures d'impédance sont effectuées après 1 heure d'immersion dans les mêmes milieux conditions cités précédemment, avec une amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon égale à 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 10 KHz et 10 mHz, avec 5 points par décade.

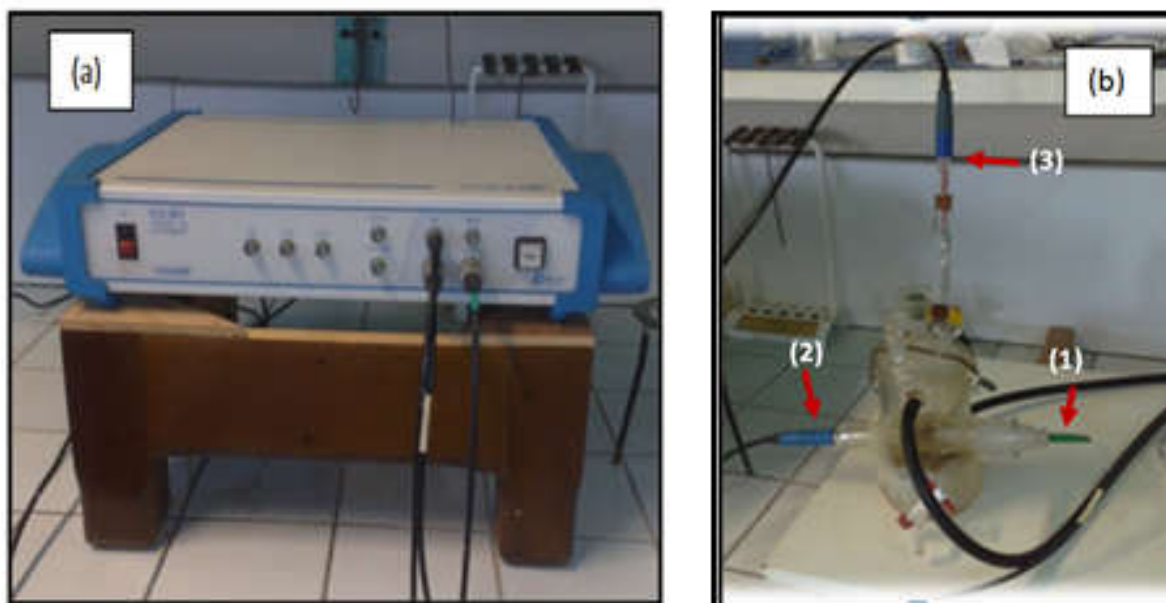


Figure II.14 : Dispositif pour les mesures électrochimiques (a) potentiostat, (b) Cellule électrochimique à double enveloppe :(1) électrode du travail,(2) contre-électrode (CE) et (3) électrode au calomel.

II.5 Isothermes d'adsorption

En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse ou liquide.

Les forces régissant l'adsorption dépendent de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. Elles se distinguent par :

- 1) Des forces de van der Waals et de dispersion(London).
- 2) Des forces chimiques (covalentes) conduisant à la formation d'une véritable liaison chimique entre l'adsorbat et les atomes de surface.
- 3) Les interactions du type liaison hydrogène (H-Bonding) sont classées comme responsables de l'adsorption physique ou chimique. En fait, les interactions H-bonding sont à l'origine de complexes superficiels de stabilité variable en fonction de la nature de l'espèce concernée[45].

Dans le premier cas, le processus s'appelle adsorption physique (physisorption), dans le deuxième cas adsorption chimique (chimisorption).

La chimisorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité).

Les phénomènes d'échange qui se produisent à l'interface solide/liquide, peuvent être mis en évidence par des représentations graphiques, appelées courbes isotherme ou simplement isothermes d'adsorption. Ces courbes décrivent la relation existant, à l'équilibre d'adsorption, entre la quantité de matière adsorbée et sa concentration[46].

Les isothermes d'adsorption testés sont le modèle de Langmuir, de Temkin, Freundlich et enfin Frumkin.

➤ Isotherme de langmuir [47].

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule[48]. Selon l'isotherme Langmuir, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration de l'inhibiteur C_{inh} par la relation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (II. 10)$$

Où θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

➤ Isotherme de Temkin [53]

Le modèle de Temkin est linéairement représenté par l'équation (II.11)

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K + \frac{1}{f} \ln C_{inh} \quad (II. 11)$$

Où K et f sont la constante isotherme de Temkin et la chaleur de sorption (J / mol) respectivement.

Où est donné par l'équation : $b = fRT$

Avec : R est la constante de gaz (J/mol.k), b est la constante d'isotherme de Temkin liée au paramètre d'énergie,

➤ Isotherme de Freundlich

La relation de type Freundlich est rarement utilisée pour restituer graphiquement le phénomène d'adsorption d'inhibiteur. La relation entre le taux de recouvrement et la concentration est de forme exponentielle représenté par l'équation (II.12)°:

$$\theta = KC_{inh}^n \quad (II.12)$$

➤ Isotherme de Frumkin

L'équation de Frumkin (également appelée Frumkin-Fowler-Guggenheim, FFG, Équation) a été spécialement développée pour tenir compte des interactions latérales en surface. Dans l'équation FFG, le terme $\theta/(1-\theta)$ est multiplié par le facteur $\exp(-2a\theta)$ qui reflète l'étendue des interactions latérales[48]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (II.13)$$

Où K est la constante d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur à l'équilibre (masse active), a est le coefficient d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement [54]

- Si $a = 0$, Equation. (II.13) est réduite à l'équation de Langmuir (II.10) ;
- $a > 0$ indique l'attraction, l'énergie libre d'adsorption diminue ;
- $a < 0$ signifie répulsion, est l'énergie augmente.

II.6 Paramètres thermodynamiques

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre thermodynamique pouvant être schématisé comme suit :



Cet équilibre est caractérisé par plusieurs paramètres thermodynamique

II.6.1 Constante d'équilibre du processus d'adsorption K_{ads}

Cette Constante (K_{ads}) est déterminée par extrapolation des droites des isothermes d'adsorption appropriées. Elle nous informe sur le caractère des forces entre les molécules de l'inhibiteur et la surface de l'acier.

II.6.2 Enthalpie libre ΔG_{ads}

L'enthalpie libre d'adsorption et la constante d'adsorption K_{ads} , déterminée à partir des isothermes d'adsorption, sont reliées par l'équation (II.15) [49].

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(999 K_{ads}) \quad (II.15)$$

Où T est la température en Kelvin (K), la constante 999 représente la concentration de l'eau dans la solution en g/L.

II.6.3 Chaleur d'adsorption Q_{ads}

Pour plus de confirmation du processus d'adsorption, une estimation de la chaleur d'adsorption (Q_{ads}) se voit nécessaire. Cette dernière peut être obtenue à partir de la variation du taux de recouvrement de surface (θ) avec la température, en utilisant l'équation (II.16) [24, 50] :

$$Q_{ads} = 2,303R \left[\log \left(\frac{\theta_2}{1 - \theta_2} \right) - \log \left(\frac{\theta_1}{1 - \theta_1} \right) \right] \times \frac{(T_1 \times T_2)}{(T_2 - T_1)} \quad (II.16)$$

Où θ_2 et θ_1 sont les degrés de couverture de surface aux températures T_2 (333 K) et T_1 (303 K), respectivement, et R est la constante de gaz.

II.7 Paramètres cinétiques d'activation

La relation entre la vitesse de corrosion et la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhenius (II.17). Une information importante sur le mécanisme de l'action inhibitrice peut être obtenue en comparant l'énergie d'activation apparente (E_a), obtenue en présence et en son absence d'inhibiteur.

$$W_{corr} = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (II.17)$$

Où W_{corr} vitesse de corrosion de l'acier au carbone, A constante pré-exponentiel, E_a énergie d'activation, R constante des gaz parfait et T est la température.

La forme logarithmique de cette équation (II.17), nous permettra de déterminer graphiquement les valeurs de l'énergie d'activation E_a et l'enthalpie ΔH_a respectivement, par les équations suivantes (II.18) et (II.19) [51]:

$$\ln W_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{T} \quad (II.18)$$

$$\ln \frac{W_{corr}}{T} = B - \left(\frac{\Delta H_a}{RT} \right) \quad (II.19)$$

On porte $\ln W_{corr}$ et $\ln (W_{corr}/T)$ par rapport à $1/T$ dans la gamme des températures (303-333K) en présence de diverses concentrations d'extraits HSP /ZPAL / AHA. A partir des pentes des droites obtenues, les valeurs de E_a et ΔH_a seront calculées.

II.8 Techniques d'analyse de la surface

La nature du film formé sur la surface métallique a été analysée par diverses techniques analytiques de surface[52].

II.8.1 Spectroscopie Infrarouge et UV-Visible

Des chercheurs antérieurs ont confirmé que la spectroscopie IR et UV-Visible est sont deux techniques d'analyse incontournables. Elles sont utilisé pour déterminer le type de liaison entre l'inhibiteur et la surface métallique [53, 54].

Afin d'évaluer la couche protectrice formée sur la surface de l'acier en présence des inhibiteurs, les échantillons d'acier au carbone ont été immergés dans une solution HCl 1 M saturée en inhibiteurs HSP/ZPAL/AHA séparément pendant 3 h à 303 K. Ensuite, les échantillons métalliques ont été séchés à l'air et le film de surface a été gratté soigneusement avec un couteau [55]. La poudre résultante (échantillon raclé) a été analyse directement par un spectrophotomètre de type Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR and FT-NIR Spectrometer (Figure II.4) (*Faculty of Science, University of Malaya, Malaysia*).

Signalons que le même protocole a été suivi pour l'analyse UV-Visible. A l'exception que la poudre résultante (échantillon raclé) est dissoute dans un certain volume de HCl 1M. L'analyse est effectuée par un spectrophotomètre de type UNICAM UV-500 UV-visible.

II.8.2 Technique d'analyse de la morphologie de la surface

Pour élucider la morphologie de la surface de l'acier au carbone en absence et en présence d'inhibiteurs, on examine les cas suivants.

- Échantillon d'acier au carbone poli.
- Echantillon d'acier au carbone après immersion dans le milieu acide HCl 1M.
- Echantillon d'acier au carbone après immersion dans des solutions d'acide HCl 1M contenant 1000mg/L de chaque extrait de HSP / ZPAL / AHA.

II.8.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X se voit comme l'un des outils les plus utilisés dans la caractérisation de la structure du film formé à la surface des métaux

Après immersion dans une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence d'extraits de HSP / ZPAL / AHA pendant 3h, les échantillons d'acier au carbone ont été analysés par un diffractomètre de type PANalyticalEmpyrean (*Faculty of Science, University of Malaya, Malaysia*) Figure II.15.

L'appareil est mis en mode rasant avec un angle d'incidence égal à 1 degré, une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA avec une anode en cuivre. Le pas angulaire d'enregistrement est égal à 0.0260 degré (2θ) et un temps de 20 secondes ; l'échantillon est posé sur un goniomètre de rayon de 240 mm.



Figure II.15: Diffractomètre R X(PANalyticalEmpyrean).

II.8.2.2 Microscopie électronique à balayage MEB/ EDX

Un microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé afin de visualiser avec une plus haute résolution l'état de la surface après contact avec les milieux étudiés. Les observations de la morphologie de surface de spécimens d'acier au carbone, après exposition à une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence d'extraits de HSP / ZPAL / AHA pendant 3h, ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type **Hitachi SU8220 Ultimate Cold Field** (*Faculty of Science, University of Malaya, Malaysia*)Figure II.16. Ce microscope est doté d'un système d'analyse chimique élémentaire par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDX). Cette technique nous permet de caractériser de manière qualitative la composition chimique des produits de corrosion présents sur la surface de l'acier.



Figure II.16 : Microscopie électronique à balayage MEB/ EDX (**Hitachi SU8220 Ultimate Cold Field**)

Conclusion

Dans tous les travaux de recherche, les matériaux et les méthodes adoptées sont les aspects qui décident et déterminent qualitativement et quantitativement les résultats de la recherche. Les techniques ainsi que les conditions opératoires ont été explicité d'une façon détaillées afin de permettre une bonne interprétation des résultats obtenus.

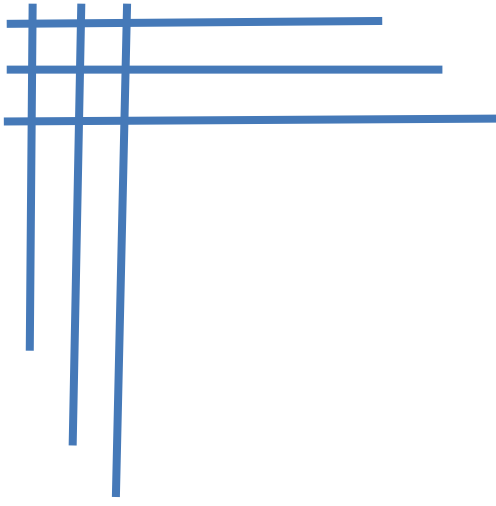
Références Bibliographiques :

- [1] P. Bommersbach, "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques," *Thèse de Doctorat, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne, France, 2005.*
- [2] P. Ozenda, "Flore et végétation du Sahara. 1991," *Paris: CNRS Éditions*, vol. 3.
- [3] H. B. Salah, R. Jarraya, M.-T. Martin *et al.*, "Flavonol Triglycosides from the Leaves of Hammada scoparia (P OMEL) I LJIN," *Chemical and pharmaceutical bulletin*, vol. 50, no. 9, pp. 1268-1270, 2002.
- [4] M. ZERRIOUH, "Contribution à l'étude phytochimique et activité antidiabétique de Hammada scoparia (Pomel)«Remth," 2016.
- [5] Z. MOHAMMEDI, "Etude phytochimique et activités biologiques de quelques Plantes médicinales de la Région Nord et Sud Ouest de l'Algérie," *Thèse de Doctorat, Tlemcen, Algérie, 2013.*
- [6] E. Bourogaa, R. Nciri, R. Mezghani-Jarraya *et al.*, "Antioxidant activity and hepatoprotective potential of Hammada scoparia against ethanol-induced liver injury in rats," *Journal of physiology and biochemistry*, vol. 69, no. 2, pp. 227-237, 2013.
- [7] M. Shahba, "On the ecophysiology and seed germination of Zygophyllum album native to the western Mediterranean coastal habitats in Egypt," *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 4, no. 8, pp. 3643-3657, 2010.
- [8] D. Bellstedt, "L. Van zyl, EM Marais, B. Bytebier, CA De Villiers, AM Makwarela, LL Dreyer, 2008. Phylogenetic relationships, character evolution and biogeography of southern African members of Zygophyllum (Zygophyllaceae)," *Molecular phylogenetics and evolution*, vol. 47, pp. 932-949.
- [9] R. El-Ghareeb, "A phytosociological study of Zygophyllum album L. in the western Mediterranean coast of Egypt," *Journal of the University of Kuwait(science). Kuwait*, vol. 17, no. 1, pp. 143-155, 1990.
- [10] N. BENHAMMOU, "Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien," *Thèse de Doctorat, Tlemcen, Algérie, 2011.*
- [11] A. Hashem, and K. El-Khiraigy, "Bioadsorption of Pb (II) onto Anethum graveolens from contaminated wastewater: Equilibrium and Kinetic studies," *Journal of Environmental Protection*, vol. 4, no. 01, pp. 108, 2013.
- [12] P. Ozanda, "Flore et végétation du Sahara;(3ème édition, augmentée)," *CNRS, Paris*, vol. 662, 1991.
- [13] S. Mansour, "Evaluation de l'effet anti inflammatoire de trois plantes médicinales: Artemisia absinthium L, Artemisia herba alba Asso et Hypericum scarboides Etude in vivo," *Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF*, 2015.
- [14] S. Salido, L. R. Valenzuela, J. Altarejos *et al.*, "Composition and infraspecific variability of Artemisia herba-alba from southern Spain," *Biochemical Systematics and Ecology*, vol. 32, no. 3, pp. 265-277, 2004.
- [15] S. Mansour, "Evaluation de l'effet anti inflammatoire de trois plantes médicinales: Artemisia absinthium L, Artemisia herba alba Asso et Hypericum scarboides Etude in

- vivo,” *Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d’Oran Mohamed BOUDIAF, Oran, Algérie*, 2015.
- [16] M. Laid, M.-E. F. Hegazy, A. A. Ahmed *et al.*, “Sesquiterpene lactones from Algerian *Artemisia herba-alba*,” *Phytochemistry Letters*, vol. 1, no. 2, pp. 85-88, 2008.
- [17] N. E. Awad, A. A. Seida, Z. Shaffie *et al.*, “Hypoglycemic activity of *Artemisia herba-alba* (Asso.) used in Egyptian traditional medicine as hypoglycemic remedy,” *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, vol. 2, no. 03, pp. 30-39, 2012.
- [18] L. S. Eddine, O. M. Redha, and S. Ladjel, “Influence of solvent extraction on phenolic content, antioxidant and anti-inflammatory activities of aerial parts extract from Algerian *Artemisia Herbaalba*,” *J. Pharm. Res*, vol. 10, pp. 58-64, 2016.
- [19] A. Benmansur, S. Taleb-Bendiab, N. MASHEV *et al.*, “Studies on the chemical composition of *artemisia (artemisia herba alba)*.” pp. 65-67.
- [20] F. Fenardji, M. Klur, C. Furlon *et al.*, “Contribution à l’étude de l’armoise blanche (*Artemisia herba alba* L.),” *Revue d’élevage et de médecine vétérinaire des pays tropicaux*, vol. 27, no. 2, 1974.
- [21] I. In, “Amal MY Moustafa, Ahmed I. Khodair, Faiza M. Hammouda and Husseiny A. Husseiny,” *Journal of pharmacology and toxicology*, vol. 2, no. 3, pp. 220-237, 2007.
- [22] M. H. A. Elgamal, K. H. Shaker, K. Pöllmann *et al.*, “Triterpenoid saponins from *Zygophyllum* species,” *Phytochemistry*, vol. 40, no. 4, pp. 1233-1236, 1995.
- [23] W. Ourzeddine, S. Benayache, and F. Benayache, “Etude chimique et biologique de plantes médicinales Algériennes,” *Thèse de Doctorat, Thèse de Doctorat, Constantine, Algérie*.
- [24] H. Derfouf, Y. Harek, L. Larabi *et al.*, “Corrosion inhibition activity of carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid medium using *Hammada scoparia* extract: gravimetric and electrochemical study,” *Journal of adhesion science and Technology*, pp. 1-26, 2019.
- [25] H. Derfouf, H. Rouabhi, Y. Harek *et al.*, “Inhibitive Action of Aqueous Extract of *Zygophyllum Album* L Leaves on the Corrosion of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution,” *Der Pharmacia Lettre*, vol. 9, no. 4, pp. 57-68, 2017.
- [26] M. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh *et al.*, “Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves,” *Materials chemistry and Physics*, vol. 122, no. 1, pp. 114-122, 2010.
- [27] A. Abdel-Gaber, B. Abd-El-Nabey, and M. Saadawy, “The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract,” *Corrosion science*, vol. 51, no. 5, pp. 1038-1042, 2009.
- [28] J. B. Harborne, *Phytochemical Methods: A Guide to Modern Techniques of Plant Analysis*: Springer Netherlands, 2013.
- [29] P. Tiwari, B. Kumar, M. Kaur *et al.*, “Phytochemical screening and extraction: a review,” *Internationale pharmaceutica sciencia*, vol. 1, no. 1, pp. 98-106, 2011.
- [30] H. H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007.
- [31] A. A. Aghzzaf, “Argiles en tant que réservoirs d’inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux,” *Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France.*, 2014.

- [32] B. Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [33] S. Audisio, and G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2010.
- [34] S. Hollner, “Developpement de nouveaux traitements de protection a base d'acide carboxylique pour la conservation d'objets en fer du patrimoine culturel,” Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy 1, France., 2009.
- [35] B. Trémillon, *Électrochimie analytique et réactions en solution: traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation: manuel d'enseignement: niveau 2e et 3e cycles et formation d'ingénieurs. Réactions en solution*: Masson, 1993.
- [36] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*: Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997.
- [37] R. De Levie, “On porous electrodes in electrolyte solutions—IV,” *Electrochimica Acta*, vol. 9, no. 9, pp. 1231-1245, 1964.
- [38] A. M. Б. Ф. Ш. В. Н. Майстренко, F. Scholz, A. M. Bond *et al.*, *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications : with 100 figures and 31 tables*: Springer, 2002.
- [39] K. R. R. Freire, “Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto,” 2005.
- [40] P. Li, T. Tan, and J. Lee, “Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid,” *Corrosion science*, vol. 38, no. 11, pp. 1935-1955, 1996.
- [41] M. Boulkroune, “Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide,” 2014.
- [42] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini *et al.*, “ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3, 5-bis (n-pyridyl)-1, 2, 4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 5, pp. 1670-1681, 2010.
- [43] S. Abdel-Rehim, K. Khaled, and N. Abd-Elshafi, “Electrochemical frequency modulation as a new technique for monitoring corrosion inhibition of iron in acid media by new thiourea derivative,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 16, pp. 3269-3277, 2006.
- [44] A. Abdel-Gaber, B. Abd-El-Nabey, I. Sidahmed *et al.*, “Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media,” *Corrosion Science*, vol. 48, no. 9, pp. 2765-2779, 2006.
- [45] S. Grabowski, *Hydrogen Bonding - New Insights*: Springer Netherlands, 2006.
- [46] G. Crini, *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application*: Presses universitaires de Franche-Comté, 2009.
- [47] W. Stumm, W. A. STUMM, L. Sigg *et al.*, *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*: Wiley, 1992.
- [48] D. D. D, *Adsorption Analysis: Equilibria And Kinetics (With Cd Containing Computer Matlab Programs)*: World Scientific Publishing Company, 1998.

- [49] A. S. Yaro, A. A. Khadom, and R. K. Wael, "Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 52, no. 1, pp. 129-135, 2013.
- [50] E. A. Noor, "Potential of aqueous extract of Hibiscus sabdariffa leaves for inhibiting the corrosion of aluminum in alkaline solutions," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 39, no. 9, pp. 1465-1475, 2009.
- [51] L. Larabi, O. Benali, and Y. Harek, "Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO₄ solutions by N-naphtyl N'-phenylthiourea," *Materials letters*, vol. 61, no. 14-15, pp. 3287-3291, 2007.
- [52] S. Ramesh, and S. Rajeswari, "Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 5, pp. 811-820, 2004.
- [53] P. Muthukrishnan, P. Prakash, B. Jeyaprabha *et al.*, "Stigmasterol extracted from Ficus hispida leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution," *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.
- [54] M. Prabakaran, S.-H. Kim, K. Kalaiselvi *et al.*, "Highly efficient Ligularia fischeri green extract for the protection against corrosion of mild steel in acidic medium: Electrochemical and spectroscopic investigations," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, pp. 553-562, 2016.
- [55] Y. Waseda, and S. Suzuki, *Characterization of corrosion products on steel surfaces*: Springer, 2006.



Chapitre III

Résultats & Discussions

III.1 Introduction

Il est impossible de stopper complètement la corrosion, mais on peut la contrôler. L'utilisation d'inhibiteur est l'une des options de protection des métaux et leurs alliages en particulier dans les bains de décapages de métaux et dans le nettoyage des installations industrielles.

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1M en présence de composés organiques extraite de trois plantes sahariennes à savoir *Hammada scoparia* (HSP), *Zygophyllum album* L (ZPAL) et *Artémisia Herba Alba* L (AHA), a été évalué en utilisant différentes techniques: la gravimétrie qui est une méthode ancienne de mesure directe, méthodes électrochimique stationnaire: les courbes de polarisation en mode potentiodynamique et l'impédance.

À la lumière des objectifs fixés auparavant, les résultats de cette investigation seront discutés sous les rubriques suivantes :

a) Caractérisation des inhibiteurs

- Criblage phytochimique,
- Analyse par Infra-rouge,

b) Etude gravimétrique

- Effet de la concentration de *Hammada scoparia* (HSP), *Zygophyllum album* L (ZPAL) et *Artémisia Herba Alba* L (AHA),
- Effet du temps d'immersion,
- Influence de la température sur la corrosion de l'acier en présence des inhibiteurs étudiés.

c) Etude électrochimiques

- Méthode d'interception de Tafel,
- Mesure de l'impédance électrochimique.

d) Isotherme d'adsorption

e) Paramètres thermodynamiques: K_{ads} , ΔG_{ads} , et Q_{ads} .

f) Paramètres d'activation : E_a , ΔH_a .

g) Etude de la morphologie de la surface : infra-rouge (IR), UV-Visible, MEB, EDX et DRX.

III.2 Caractérisation des extraits des plantes

III.2.1 Criblage phytochimique des inhibiteurs

La phytochimie qualitative basée sur des réactions colorées ou de précipitation par des réactifs chimiques spécifiques réalisée sur les extraits, préparés selon la méthode décrite au chapitre II, génère pour une première estimation des données préliminaires sur les constituants des extraits. Les résultats de ce criblage phytochimique sont résumés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Résultat de la phytochimie qualitative des extraits aqueux de différentes espèces végétales HSP, ZPAL et AHA.

Famille des composants	<i>Hammada scoparia</i>	<i>Zygophyllum Album L</i>	<i>Artemisia Herba-Alba</i>
Alcaloïde	+++	+++	+++
Tanin	-	-	++
Saponoïde	+++	+++	++
Flavonoïde	-	-	-
Quinone	++	++	+
Stéroïdes	-	-	-
Anthracenoside	++	+	++
Anthocyanoside	-	-	+

(-): absent; (+) faible; (++) moyenne; (+++) importante.

D'après le Tableau III.1, on note la présence de certains métabolites secondaires dans l'extrait aqueux des plantes en questions.

Ces résultats reflètent la richesse des extraits aqueux de HSP, ZPAL et AHA en alcaloïdes, saponosides et quinones. Mais, on remarque l'absence des flavonoïdes, anthocyanoside et des tanins. Par contre, Ces deux derniers sont présent dans l'extrais aqueux de AHA. Nos résultats sont confirmés par plusieurs travaux antérieurs [1-3].

III.2.2 Spectroscopie Infra-Rouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, la mise en évidence des fonctions chimiques présentes dans les extraits utilisés.

L'analyse des extraits aqueux, séché dans l'étuve à 50°C, des plantes étudiées HSP, ZPAL et AHA a donné plusieurs bandes de longueur d'ondes différentes selon le groupe fonctionnel correspondant. Les figures III.1-III.3 illustrent les différentes bandes IR des extraits étudiés.

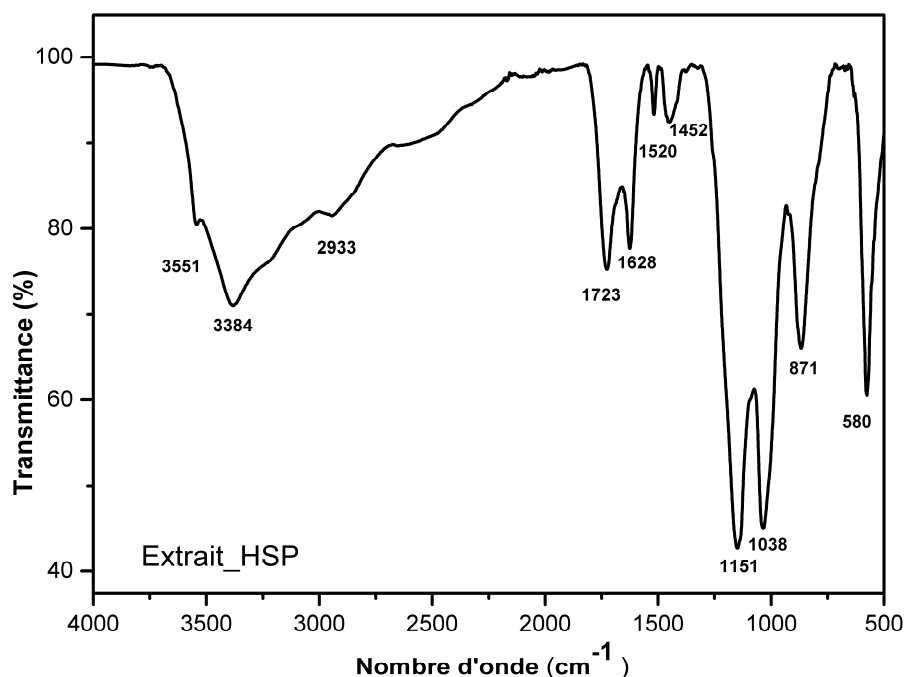


Figure III.1 : Spectre infra-rouge de l'extrait aqueux de HSP.

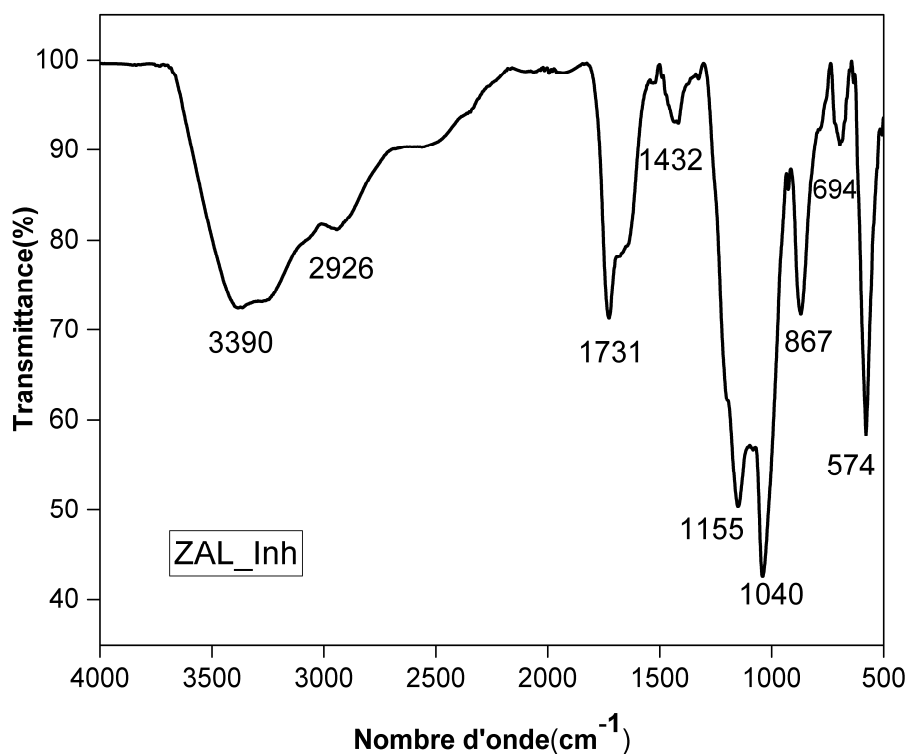


Figure III.2 : Spectre infrarouge de l'extrait aqueux de ZPAL.

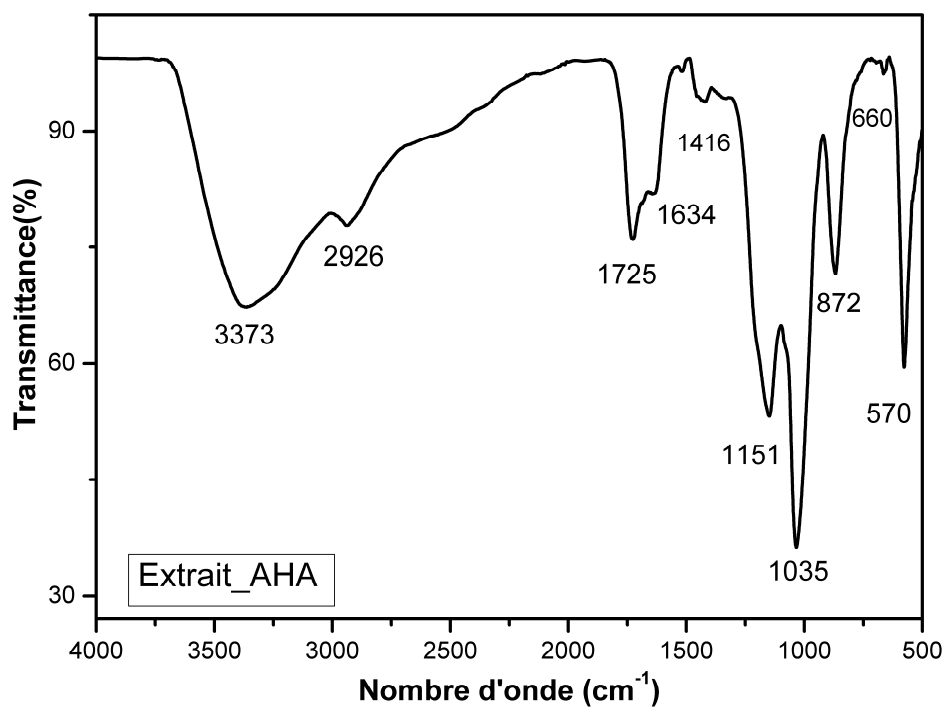


Figure III.3 : Spectre infrarouge de l'extrait aqueux de l'AHA.

III.2.2.1 *Hammada scoparia*

Le spectre IR de la figure III.1, reflète la présence de plusieurs groupes fonctionnels. Les bandes larges et fortes dans la gamme de 3700-3000 cm^{-1} sont attribuées au groupe OH/N-H. Ce dernier est un groupe amine aromatique secondaire [4]. La bande C-H (aromatique ou aliphatique) s'observe autour de 2933 cm^{-1} . La bande observée à 1723 cm^{-1} correspond au groupe carbonyle probablement du groupe acide carboxylique. Le pic à 1628 cm^{-1} est attribué à la bande C = C. La bande d'absorption à 1520 cm^{-1} correspond à C=N / C=C (noyau aromatique). Les bandes à 1452 cm^{-1} , 1151 cm^{-1} et 1038 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'étirement CH, C-N et C-O, respectivement.

III .2.2.2 *Zygophyllum Album L*

La bande à 3393 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de la liaison N-H/O-H [5]. La bande de longueur de 2926 cm^{-1} correspond à OH, probablement d'un groupement carboxyle, approuvé par le pic de 1040 cm^{-1} [6]. On note aussi, un pic pointu, d'intensité moyenne, à 1726 cm^{-1} associé au groupement C=C. La bande autour de 1155 cm^{-1} est due à la vibration d'étirement C-N. La valeur de 574 cm^{-1} indique la présence de C-Cl [6] (Figure III.2).

III.2.2.3 *Artémisia Herba Alba*

Le spectre FTIR de l'extrait AHA de la figure III.3, présente une bande à 3373 cm^{-1} correspondante à la vibration du groupement OH/N-H, la bande attribuée aux C=O apparaît vers 1634 cm^{-1} . La bande attribuée aux C=C apparaît vers 1725 cm^{-1} . Un pic observé à 872 cm^{-1} est dû à la vibration aromatique C-H.

Les constatations préliminaires sont prometteuses du fait que les extraits des trois plantes étudiées contiennent des alcaloïdes, quinones, tanins et des saponosides. Ces composés contiennent différents groupes fonctionnels tels que carbonyle, amino et hydroxyle avec des atomes N, O et des noyaux

aromatiques. Cette composition chimique apparaît souvent dans des inhibiteurs de corrosion organiques [7-10].

Dans ce qui suit, nous mettrons en valeurs l'effet inhibiteur des extraits de HSP, ZPAL et AHA par des méthodes variées mais complémentaires. Les différents paramètres obtenus vont éclaircir le mécanisme d'inhibition de l'acier au carbone dans HCl 1M.

III.4 Mesure gravimétrique

Une des premières démarches suivies pour connaître le comportement inhibiteur/métal, c'est la mesure directe de la vitesse moyenne de corrosion par le biais de la méthode gravimétrique.

La vitesse de corrosion de l'acier au carbone (W_{corr}), est déterminée par gravimétrie après 3 h d'immersion dans le milieu corrosif en absence et en présence de l'inhibiteur testé à différentes concentrations. La vitesse de corrosion et l'efficacité IE, sont calculées à partir des relations (III.1) et (III.2) respectivement :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{t \times h} \quad (III.1)$$

$$EI(\%) = \left(1 - \frac{W_{inh}}{W_o}\right) \times 100 \quad (III.2)$$

Où W_o et W_{inh} représentent respectivement, la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M, sans et avec inhibiteur.

La composition et le protocole de préparation des pièces d'acier au carbone sont mentionnés dans le chapitre II.

La méthode gravimétrique, nous a permis de suivre l'évolution de l'efficacité inhibitrice des extraits aqueux de la partie aérienne des plantes étudiées en fonction de la variation de la concentration, du temps d'immersion et de la température.

III.4.1 Effet de la concentration

La variation de la vitesse de corrosion (W_{corr}) et le pourcentage d'inhibition EI (%) ont été déterminés à partir des mesures de la perte de poids de l'acier au carbone dans le milieu corrosif à 303 K en présence d'extrait de HSP, ZPAL et AHA séparément. Le spécimen a été immergé pendant 3h dans des solutions de concentrations en inhibiteur comprises entre 200 et 1000 mg.L⁻¹. Les valeurs de W_{corr} et EI (%) ont été calculées à l'aide des équations (III.1 et III.2).

L'évolution de la vitesse de corrosion W_{corr} et de l'efficacité inhibitrice EI (%) avec la concentration des inhibiteurs est présentée par les figures III.4.

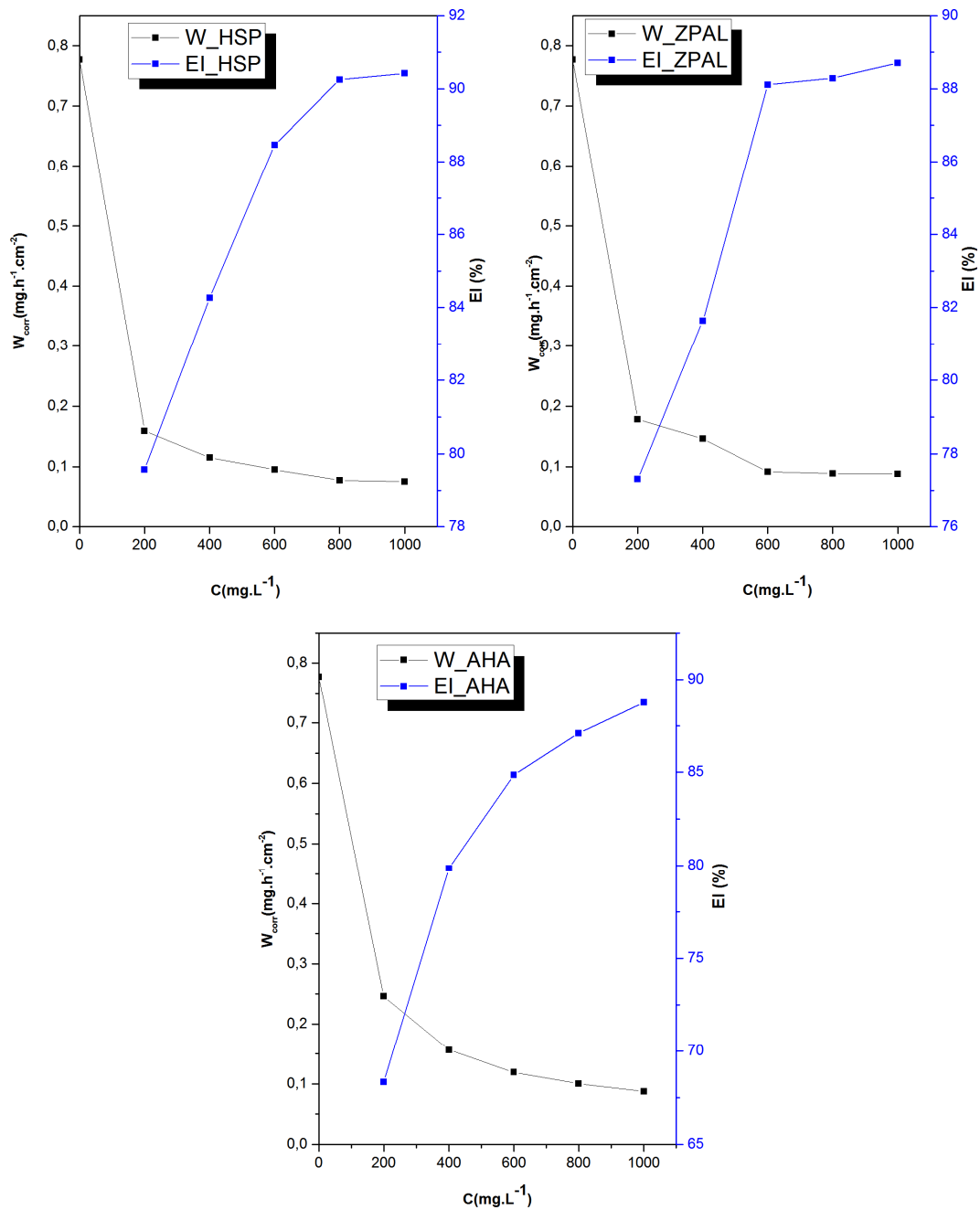


Figure III.4 : Vitesse de corrosion (W_{corr}) et l'efficacité inhibitrice (EI) de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence et en absence des extraits de HSP, ZPAL et AHA à 303 K.

Les valeurs de la vitesse de corrosion (W_{corr}), l'efficacité inhibitrice EI(%) et le taux de recouvrement (θ) sont répertoriés dans le tableau III.2.

L'analyse des résultats montre que la vitesse de corrosion subit une diminution même à faible concentration en inhibiteur. Pour seulement une

concentration de 400mg/L, le taux d'efficacité est aux alentours de 80% pour les trois inhibiteurs. Il atteint des valeurs maximales de 90.42%, 88.64% et 88.73% pour HSP, ZPAL et AHA, respectivement, à 1000 mg/L d'inhibiteur (Figure III.5). Ces résultats, nous dévoilent que les extraits issus des plantes étudiées possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier de carbone en milieu HCl 1M.

Tableau III .2 : Valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de HSP, ZPAL et AHA à différentes concentrations dans HCl 1M à 303 K.

Inhibiteur	Concentration (mg/L)	W_{corr} (mg /h.cm ⁻²)	EI (%)	θ
Blanc	0	0,7773	--	--
HSP	200	0.1591	79,57	0,7957
	400	0.1152	84,27	0,8427
	600	0.0949	88,46	0,8846
	800	0.0777	90,25	0,9025
	1000	0.0752	90,42	0,9042
ZPA	200	0,1781	77,09	0,7709
	400	0,1465	81,16	0,8116
	600	0,0918	88,18	0,8818
	800	0,0886	88,60	0,8860
	1000	0,0883	88,64	0,8864
AHA	200	0,2462	68,33	0,6833
	400	0.1566	79,86	0,7986
	600	0.1191	84,86	0,8486
	800	0.1005	87,08	0,8708
	1000	0.0876	88,73	0,8873

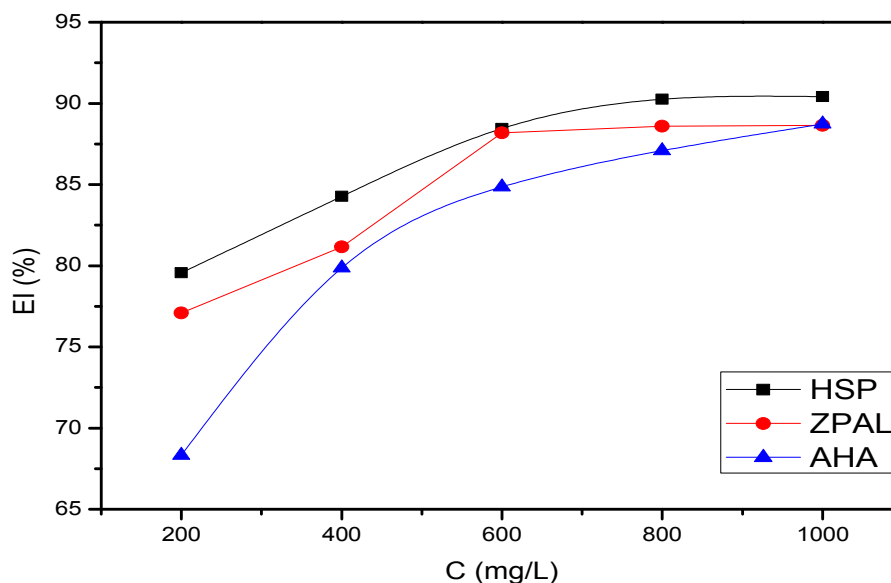


Figure III.5 : Evolution de l'efficacité inhibitrice, déterminée par gravimétrie, en fonction de la concentration en HSP, ZPAL et AHA en milieu HCl 1M.

L'effet d'inhibition de la corrosion de HSP, ZPAL et AHA peut être attribué à leurs constituants phytochimiques riches en atomes d'oxygène et d'azote. Ces derniers peuvent, par l'intermédiaire des électrons libres et les électrons π , réagir avec les ions Fe^{2+} fraîchement générés par la surface métallique corrodée. Ils forment ainsi des complexes organo-métalliques $[\text{Fe-Inh}]$ [11]. L'effet d'inhibition de ces derniers dépend de leur stabilité, leur solubilité dans le milieu et certainement de la concentration des extraits.

III .4.3 Effet du temps d'immersion

L'évaluation de la stabilité de l'adsorption des inhibiteurs à la surface de l'acier au carbone a été réalisée par la mesure de perte de poids. La variation de la perte de masse de l'acier au carbone est déterminée à différents temps d'immersion (1-24 h) dans HCl à 303 K, avant et après addition d'extrait de HSP, ZPAL et AHA à une concentration optimale (1000 mg.L^{-1}) (Figure III.6).

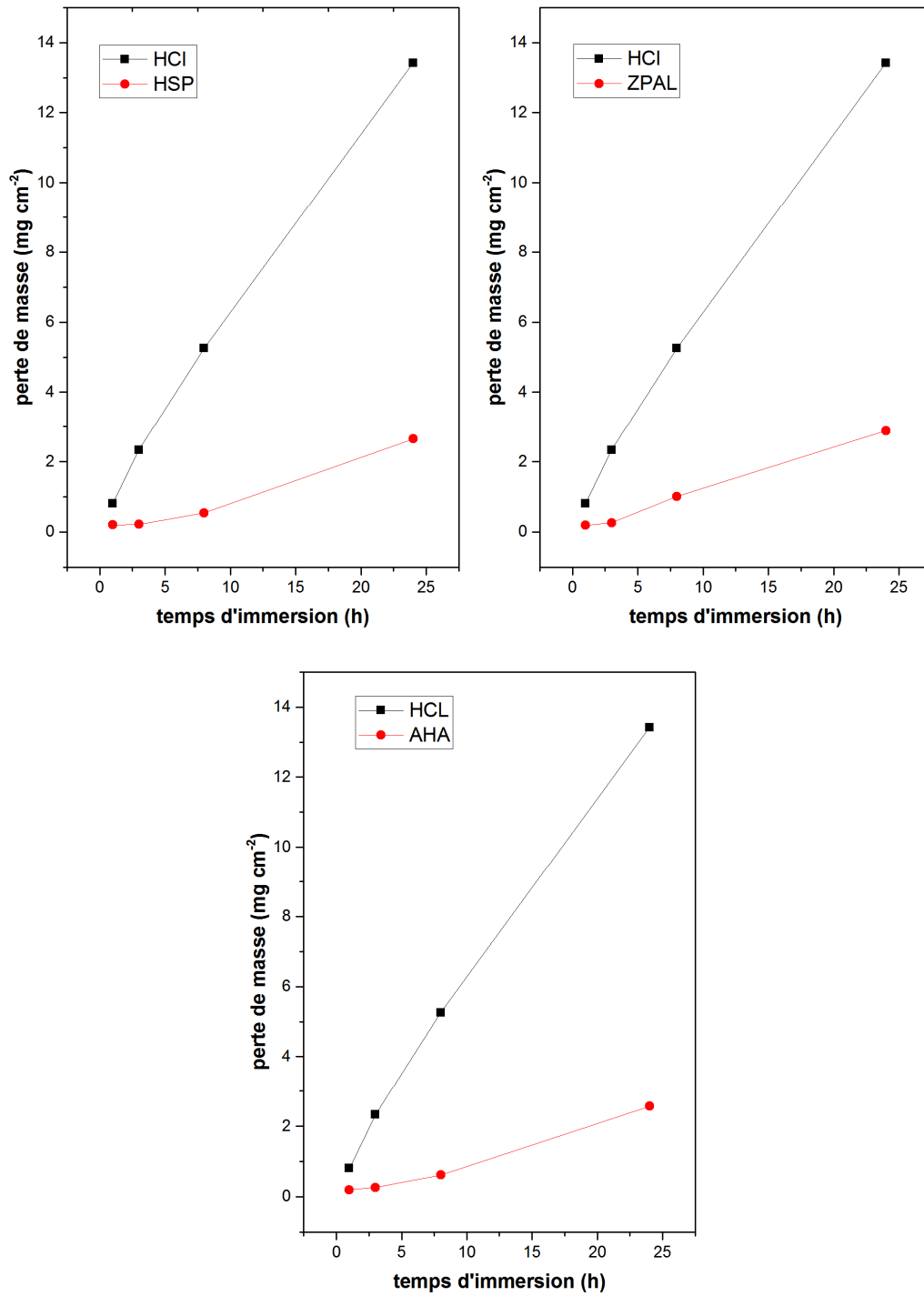


Figure III.6 : Variation de la perte de masse en fonction du temps d'immersion de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec les inhibiteurs HSP, ZPAL et AHA à 303K.

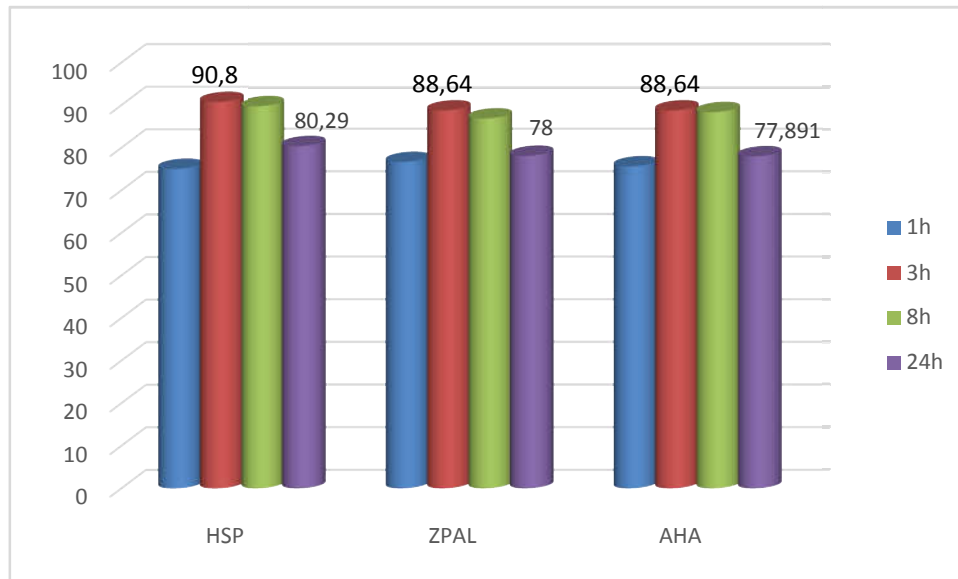


Figure III.7: Evolution de l'efficacité inhibitrice EI(%) pour différents temps d'immersion des inhibiteurs HSP, ZPAL et AHA à 1000 mg/L de l'acier dans HCL 1M à 303K.

La perte de poids de l'acier au carbone dans la solution corrosive augmente rapidement avec le temps (figure III.6). Nous avons observé que l'addition des inhibiteurs réduit considérablement la dissolution de l'acier au carbone et ralentisse son évolution au fil du temps. Ces remarques sont mises en évidence par le fait que l'efficacité d'inhibition augmente avec le temps d'immersion (75,09 à 90,80%). Après 8 heures d'immersion, ces valeurs restent relativement constantes, comme indiqué sur la Figure III.7. Ces constatations montrent une bonne adsorption des composants de HSP, ZPAL et AHA sur la surface du métal et assure une l'inhibition.de dissolution de l'acier.

III.4.2 Effet de la température

La température est l'un des facteurs susceptible d'influencer le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif, en modifiant l'interaction métal-inhibiteur dans ce milieu. Lors de décapages dans les bains d'acide à haute température, les inhibiteurs utilisés doivent avoir une certaine stabilité qui leur permettra de protéger les surfaces métalliques face aux attaques acides.

D'un autre côté, l'étude de l'effet de la température est d'une grande importance puisqu'elle peut nous renseigner sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) et sur les énergies apparentes d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de celui-ci.

La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température pour les inhibiteurs HSP/ZPAL/AHA, sur l'intervalle (303-333 K) est représentée par la figure III.8. Différents paramètres tels que l'EI (%), W_{corr} et θ sont regroupés dans les tableaux III.3-III.5.

D'après la figure III.8, Il est évident que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion. Cet accroissement est très accentué en absence des inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice se voit diminuer avec la température. En revanche, on constate que cette diminution s'affaiblit avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs HSP, ZPAL et AHA. Cela prouve que l'efficacité des inhibiteurs en question réduit la dissolution de l'acier au carbone, même à des températures élevées.

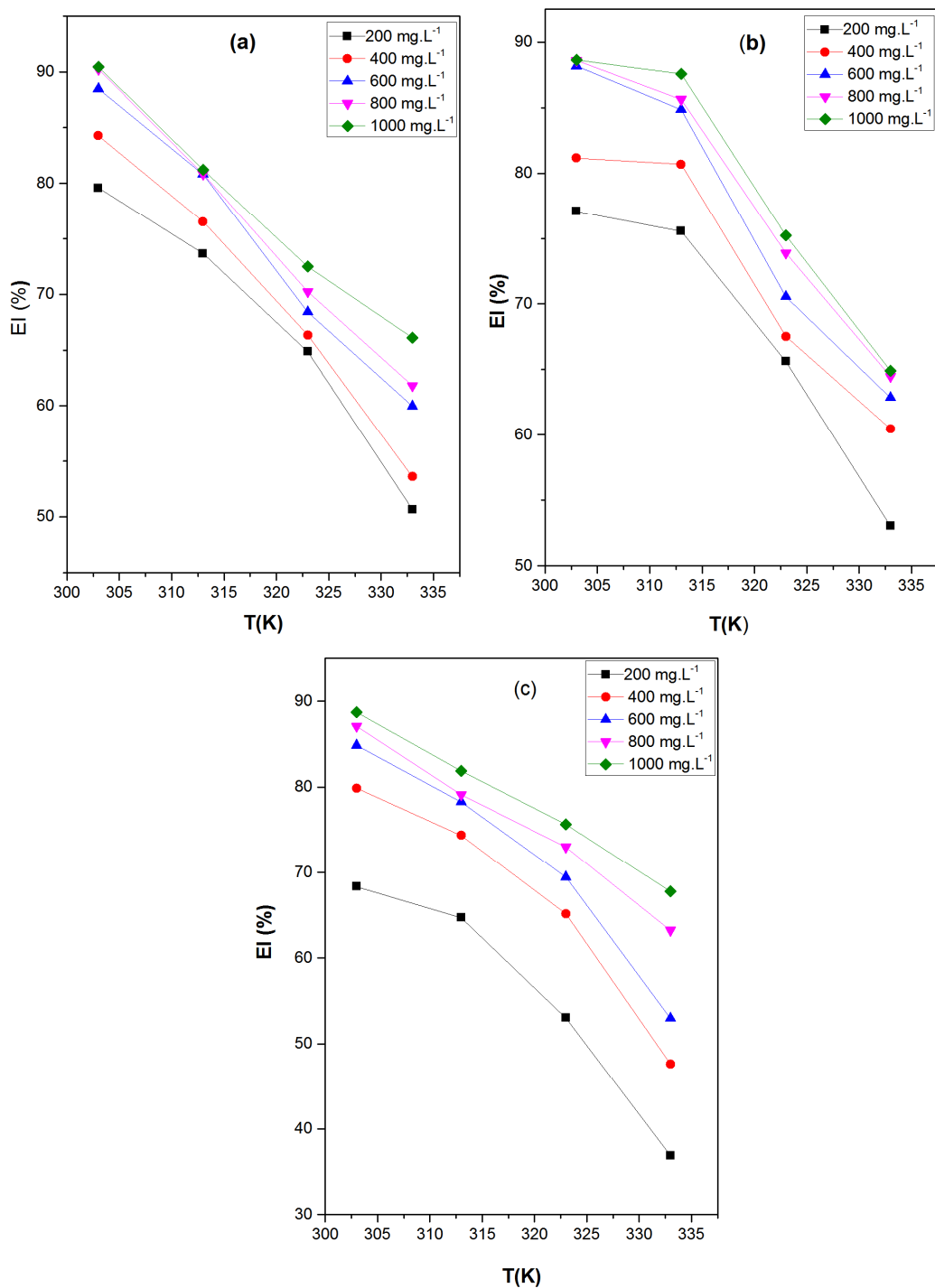


Figure III.8: Variation de l'efficacité inhibitrice EI(%) en fonction de la température pour différentes concentrations en inhibiteurs HSP(a), ZPAL(b) et AHA(c) en milieu HCl 1M.

Tableau III. 3: Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone et l'efficacité inhibitrice en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de HSP.

T (K)	C (mg/L)	W (mg/cm².h)	EI (%)	θ
303	Blanc	0,7773	---	---
	200	0.1591	79,57	0,7957
	400	0.1152	84,27	0,8427
	600	0.09450	88,46	0,8846
	800	0.0777	90,25	0,9025
	1000	0.0752	90,42	0,9042
313	Blanc	1,2653	---	---
	200	0,3334	73,65	0,7365
	400	0,2969	76,54	0,7654
	600	0,2428	80,81	0,8081
	800	0,2422	80,86	0,8086
	1000	0,2371	81,23	0,8123
323	Blanc	1,71896	---	---
	200	0,6041	64,86	0,6486
	400	0,5784	66,35	0,6635
	600	0,5428	68,42	0,6842
	800	0,5119	70,22	0,7022
	1000	0,4728	72,50	0,725
333	Blanc	2,9084	---	---
	200	1,4352	50,65	0,5065
	400	1,3495	53,60	0,536
	600	1,1643	59,97	0,5997
	800	1,1112	61,79	0,6179
	1000	0,9858	66,10	0,661

Tableau III.4 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone et l'efficacité inhibitrice en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de ZPAL.

T (K)	C (mg/L)	W (mg/cm².h)	EI (%)	Θ
303	Blanc	0,7773	---	---
	200	0,1781	77,09	0,7709
	400	0,1465	81,16	0,8116
	600	0,0918	88,18	0,8818
	800	0,0886	88,60	0,8860
	1000	0,0883	88,64	0,8864
313	Blanc	1,2653	---	---
	200	0,3093	75,56	0,7556
	400	0,2444	80,68	0,8068
	600	0,1917	84,85	0,8485
	800	0,1818	85,63	0,8563
	1000	0,1572	87,58	0,8758
323	Blanc	1,7189	---	---
	200	0,5909	65,62	0,6562
	400	0,5582	67,53	0,6753
	600	0,5062	70,55	0,7055
	800	0,4490	73,88	0,7388
	1000	0,4257	75,23	0,7523
333	Blanc	2,9084	---	---
	200	1,3632	53,03	0,5303
	400	1,1473	60,47	0,6047
	600	1,0779	62,86	0,6286
	800	1,0312	64,47	0,6447
	1000	1,0185	64,91	0,6492

Tableau III.5 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone et l'efficacité inhibitrice en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de AHA.

T (K)	C (mg/L)	W (mg/cm².h)	EI (%)	θ
<u>303</u>	Blanc	0,7773	----	----
	200	0,2462	68,33	0,6833
	400	0,1566	79,86	0,7986
	600	0,1191	84,86	0,8486
	800	0,1004	87,08	0,8708
	1000	0,0876	88,73	0,8873
<u>313</u>	Blanc	1,2653	----	----
	200	0,4467	64,70	0,6470
	400	0,3244	74,36	0,7436
	600	0,2752	78,25	0,7825
	800	0,2643	79,11	0,7911
	1000	0,2294	81,87	0,8187
<u>323</u>	Blanc	1,7190	----	----
	200	0,8076	53,02	0,5302
	400	0,5991	65,15	0,6515
	600	0,5253	69,44	0,6944
	800	0,4641	73,00	0,73
	1000	0,4190	75,62	0,7562
<u>333</u>	Blanc	2,9025	----	----
	200	1,8314	36,90	0,369
	400	1,5200	47,63	0,4763
	600	1,3648	52,98	0,5298
	800	1,0674	63,22	0,6322
	1000	0,9350	67,79	0,6779

Conclusion

Vu les constatations faites suite à l'étude de l'effet de la concentration des inhibiteurs, le temps d'immersion et enfin l'effet de la température on peut avancer quelques explications concernant le processus d'inhibition.

L'augmentation de la concentration en inhibiteur, est une indication d'une augmentation du nombre de composants des extraits adsorbés sur la surface de l'acier au carbone. Ils bloquent ainsi les sites actifs dus à l'attaque directe de l'acide et protègent le métal contre la corrosion.

Il est clair que ces inhibiteurs retardent la corrosion à des températures plus basses, et l'effet d'inhibition est diminué à des températures élevées. Selon la littérature[12, 13], cela est probablement dû à la désorption partielle des composants des extraits de HSP, ZPAL et AHA de la surface du métal. Dans ce cas, l'adsorption est principalement due à une interaction électrostatique qui s'est réduite à haute température [11, 14]. Ceci confirme que le processus d'adsorption est principalement du type physisorption. Ces interprétations prouvent que le processus d'inhibition provoque un conflit interne entre les phénomènes d'adsorption/désorption des composés des inhibiteurs. Ceci sera mis en évidence d'une manière plus approfondie par les méthodes électrochimiques.

III.5 Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques stationnaires et transitoires sont les seules à porter sur des grandeurs physiques intimement liées au déroulement même de la corrosion *in-situ* et en particulier à ses composantes cinétiques [15].

A l'aide de ces méthodes, une étude plus approfondie vise à mieux caractériser le mode d'action des inhibiteurs HSP, ZPAL et AHA. Notons que la méthode d'impédance permet d'avoir des renseignements relatifs aux étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution[16].

III.5.1 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans les solutions HCl 1M à 303 K en absence et en présence des inhibiteurs HSP, ZPAL et AHA à différentes concentrations. Ces courbes ont été obtenues après 2h d'immersion.

Les figures (III.9-III.11) permettent de visualiser le comportement global du système acier / acide / inhibiteur tandis que le tableau III.6 résume les

valeurs des densités de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel (β_c) et l'efficacité d'inhibition $EI(\%)$ pour différentes concentrations d'inhibiteur dans HCl 1M.

L'efficacité inhibitrice de corrosion $EI(\%)$ est définie par l'équation (III.3)[17].

$$EI(\%) = \left(\frac{I_{corr} - I_{inh}}{I_{corr}} \right) \times 100 \quad (III.3)$$

Où I_{corr} et I_{inh} sont les densités de courant sans et avec inhibiteur respectivement, déterminés par extrapolation des droites de Tafel.

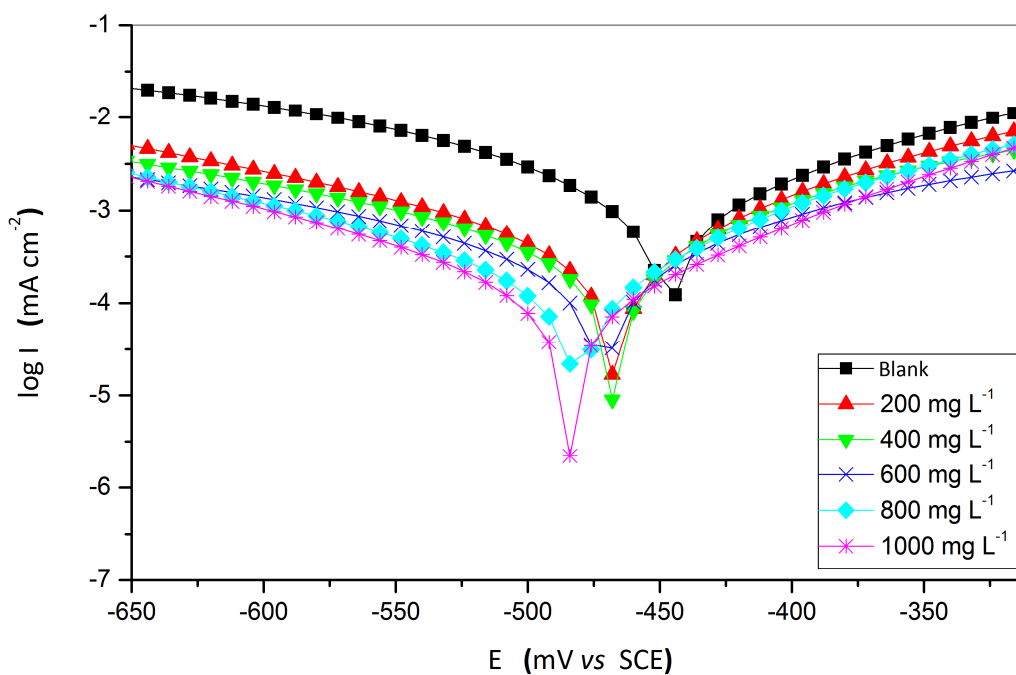


Figure III .9 : Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition du HSP à 303 K.

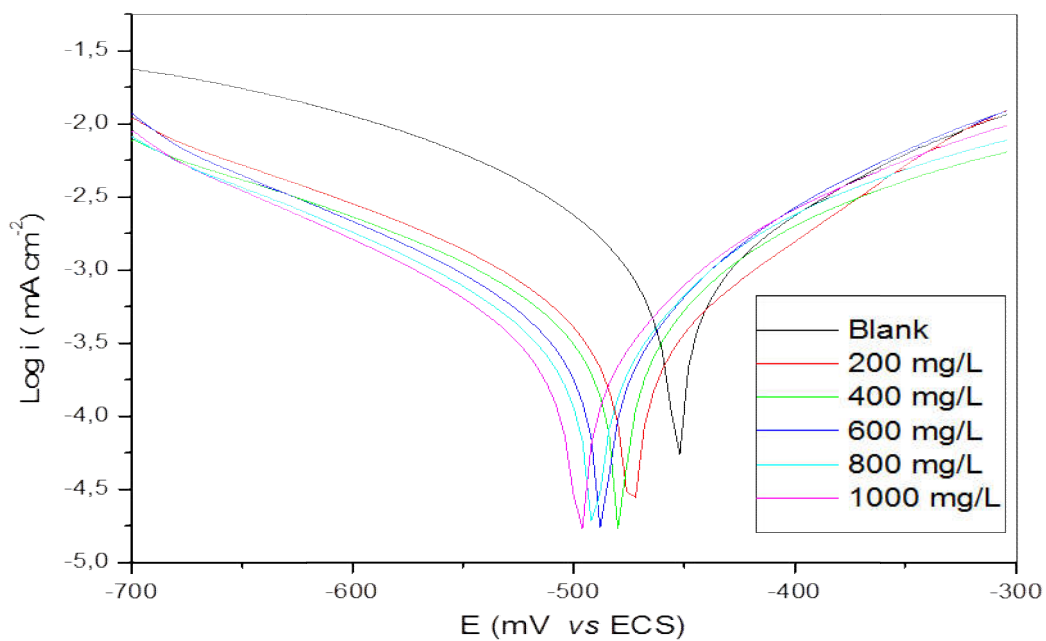


Figure III .10: Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition du ZPAL à 303 K.

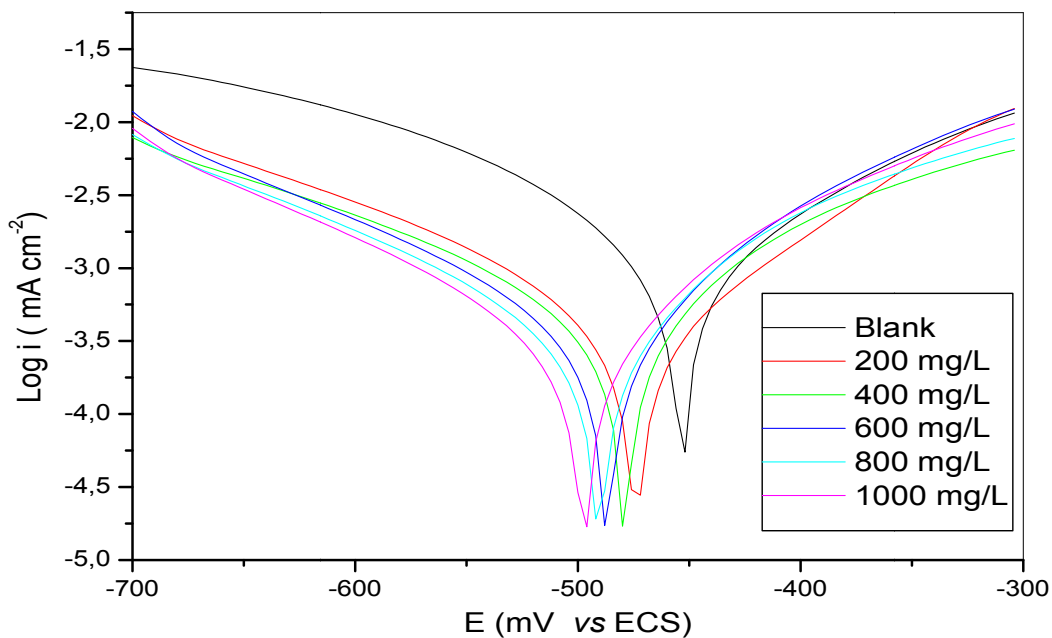


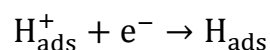
Figure III .11 : Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition du AHA à 303 K.

L'analyse de ces résultats permet de soulever certains points importants. Les valeurs du courant de corrosion (I_{corr}) anodique et cathodique, diminuent avec l'augmentation de la concentration en extrait de HSP, ZPAL et AHA.

Les courbes de polarisation cathodiques forment des droites quasi-parallèles, cela indique que l'introduction de l'inhibiteur au milieu acide ne modifie pas le mécanisme de l'évolution de l'hydrogène et la réduction des ions H^+ à la surface du métal a lieu principalement par le biais d'un mécanisme de transfert de charge (mécanisme d'activation pure).

D'après la littérature la réaction cathodique nécessite deux étapes successives [14].

- ❖ La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer) :

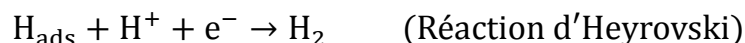


- ❖ La seconde étape pourrait être :

- Soit purement chimique :



- Soit électrochimique :



Dans le cas étudié et d'après les résultats du tableau III.6, l'ajout des inhibiteurs testés provoque une légère modification des pentes des droites de Tafel (β_c). Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton (la plus lente) n'est pas modifié par l'addition des inhibiteurs et que ce dernier suit le modèle d'Heyrovski [14].

Un léger déplacement de potentiel de corrosion (E_{corr}) est à signaler. Dans ces conditions, un inhibiteur est généralement considéré comme anodique ou cathodique, lorsque la différence entre le potentiel de corrosion (E_{corr}) sans et avec inhibiteur est supérieure à 85 mV [18, 19]. Dans la présente étude, le (Tableau III.6), révèle un petit déplacement dans le potentiel de corrosion de l'ordre de (20-36) mV. En plus, les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) décalées vers le sens négatif, indiquent ainsi que les inhibiteurs en question

HSP, ZPAL et AHA agissent comme des inhibiteurs mixtes ayant une prédominance cathodique.

Vue cette analyse, il est bien clair que l'addition de l'extrait aqueux de la partie aérienne de **HSP, ZPAL et AHA**, diminue la vitesse des deux réactions partielles en réduisant la dissolution anodique et en retardant la réaction d'évolution de l'hydrogène [6].

L'addition de 200 mg/L à 1000 mg/L d'inhibiteur en question conduit rapidement à une diminution de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et une augmentation de l'efficacité d'inhibition (E.I %). Cette dernière atteint les valeurs de **91,94%** ; **88.59%** et **89.48 %** à 1000 mg/L de HSP, ZPAL et AHA respectivement. Selon la figure III.12, l'évolution de l'inhibition en fonction de la concentration semble tendre vers une limite.

Tableau III.6.: Paramètres électrochimique de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition des inhibiteur : HSP, ZPAL et AHA à 303 K.

	Conc. (mg/L)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	I_{corr} (mA cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	IE %
HCl	0	456	1,352	132	-
<u>HSP</u>	200	467	0,305	132	78,82
	400	467	0,22	126	84,72
	600	471	0,158	118	89,03
	800	479	0,123	116	91,46
	1000	483	0,116	117	91,94
<u>ZPAL</u>	200	473	0.315	126	76.67
	400	479	0.275	121	79.63
	600	488	0.175	118	87.04
	800	491	0.162	119	88.00
	1000	499	0.154	114	88.59
<u>AHA</u>	200	464	0.425	130	68.52
	400	475	0.323	127	76.07
	600	476	0.219	124	83.78
	800	496	0.165	117	87.78
	1000	507	0.142	115	89.48

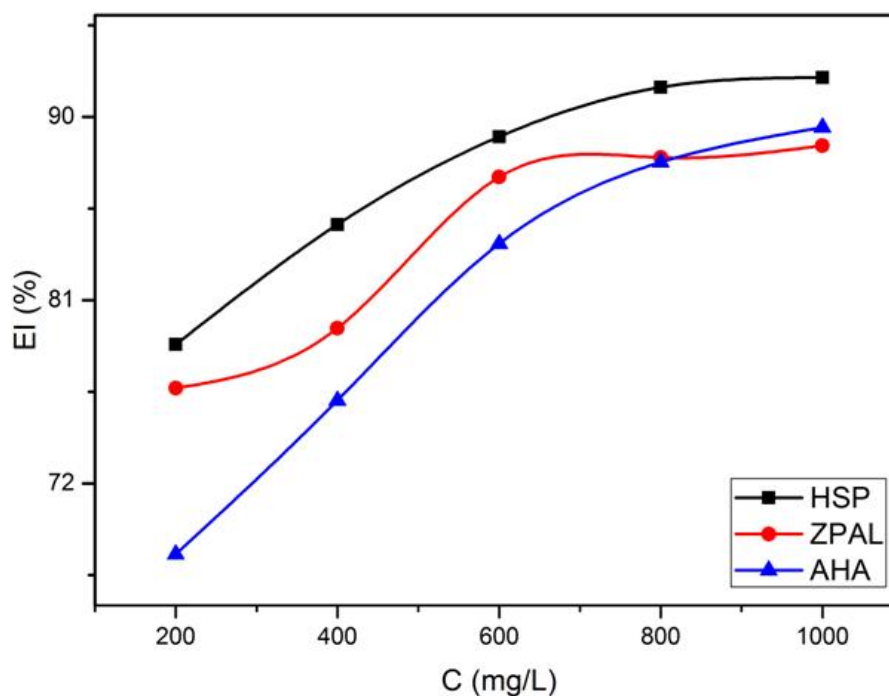


Figure III.12 : Evolution de l'efficacité inhibitrice, déterminée par extrapolation des droites de Tafel, en fonction de la concentration en HSP, ZPAL et AHA en milieu HCl 1M à 303 K.

III.5.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) devient alors indispensable [20].

La technique est largement et efficacement appliquée dans les processus globaux de corrosion et de protection. Des travaux antérieurs [21-23] concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimiques, semblent prouver que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre leur évolution en fonction de nombreux paramètres. Elle permet aussi d'explicitier les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés.

Dans la présente investigation, les diagrammes d'impédances dans le plan Nyquist sont représentés sur les figures III.13-III.15. Ces diagrammes sont obtenus après 2 heures d'immersion en circuit ouvert.

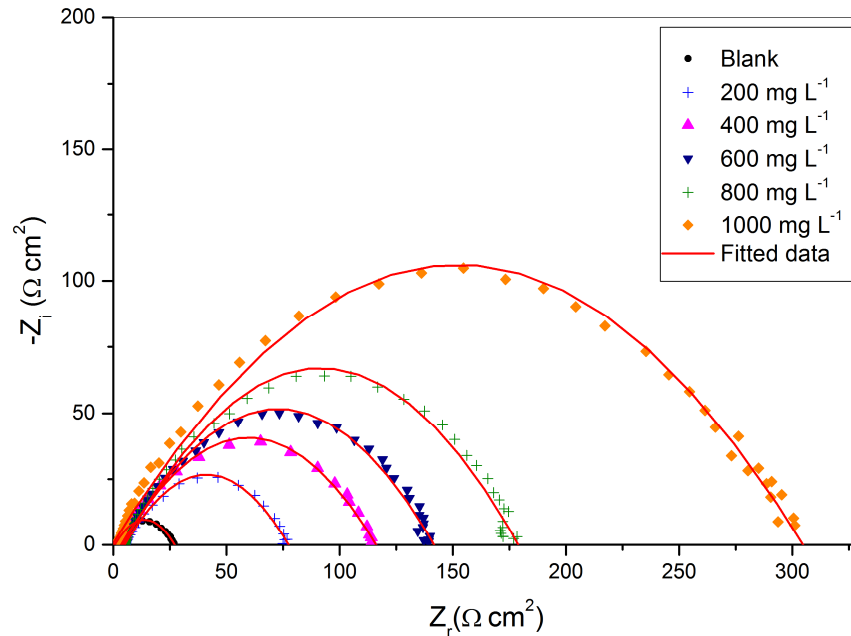


Figure III .13 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M à 303 K sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de HSP.

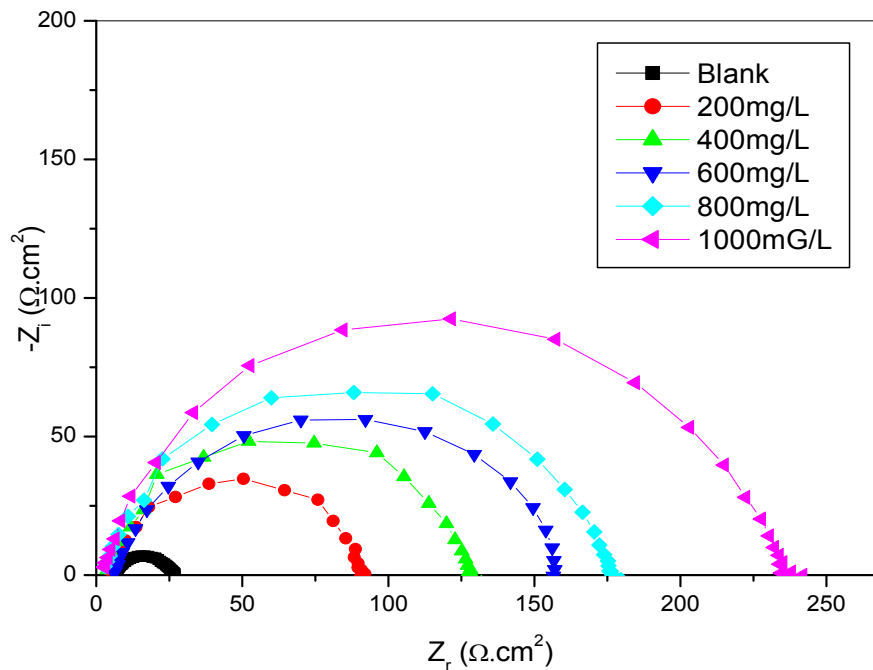


Figure III .14: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M à 303 K, sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de ZPAL.

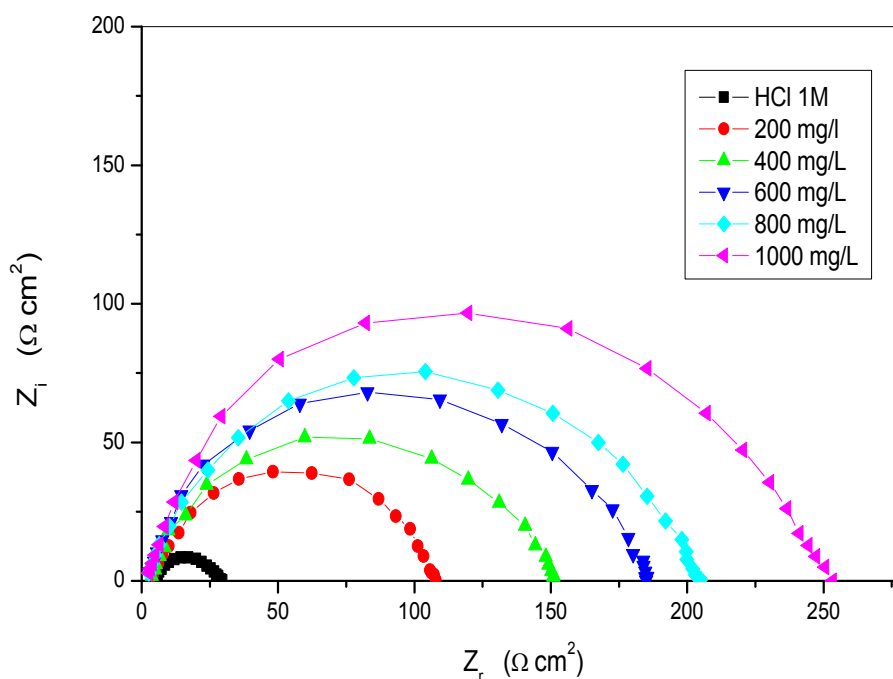


Figure III .15 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M à 303 K, sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de AHA.

Pour tous ces diagrammes, nous remarquons la présence d'une seule boucle capacitive. Ce type de diagramme indique généralement que le processus de dissolution de l'acier au carbone est contrôlé par un processus de transfert de charges [24].

Il est bien clair, d'après les figures III.13-III.15, que l'addition des extraits de HSP, ZPAL et AHA provoquent une augmentation de la taille des boucles, donc une résistance croissante à la corrosivité du milieu. Ce comportement peut être dû à la formation d'une couche protectrice suite à l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier.

Les arcs, représentant les diagrammes, ne sont pas des demi-cercles parfaits. Ils présentent un déphasage par rapport à l'axe des réels (des centres au-dessous de l'axe des x). Ce déphasage résulte de la dispersion des fréquences de l'impédance interfacial. Ce phénomène reflète une inhomogénéité de la surface de l'électrode résultant d'une rugosité de la surface ou des phénomènes interfaciaux. Il en résulte soit la formation de produits de corrosion, l'oxydation du métal, ou encore l'adsorption de

l'inhibiteur et provoque ainsi une modification de la surface active de l'électrode [25-27].

Rappelons que, la fonction de transfert peut être représentée par une résistance de la solution R_s , en court-circuit avec un condensateur C qui est placé en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc} [11].

$$Z_\omega = R_s + \left(\frac{1}{R_{tc}} + j\omega C_{dc} \right)^{-1} \quad (III.4)$$

Cette fonction de transfert est applicable, cependant, uniquement pour les systèmes homogènes avec une seule constante de temps lorsque le centre du demi-cercle se trouve en abscisse et ne peut pas expliquer la dépression du demi-cercle capacitif. Lorsqu'une réponse de fréquence non idéale est présente, le condensateur est remplacé par un élément à phase constante (CPE) [28]. L'utilisation d'un tel CPE à la place d'un condensateur explique les écarts par rapport au comportement diélectrique idéal, et est lié aux inhomogénéités de la surface qui provoque une plus grande dépression dans la forme semi-circulaire de Nyquist [20, 25].

L'impédance, Z , du CPE est donnée par la formule (III.5) :

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (III.5)$$

Où A et n représentent la constante et l'exposant de CPE, respectivement, $j = (-1)^{1/2}$ est un nombre imaginaire, et ω est la fréquence angulaire en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\omega = 2\pi f$ lorsque f est la fréquence en Hz). Suivant la valeur de n , le CPE peut représenter la résistance (R , $n = 0$), la capacité (C , $n = 1$), l'inductance (L , $n = -1$) ou l'impédance Warburg pour ($n = 0.5$). Ainsi, en utilisant le concept de CPE, nous nous sommes bien adaptés aux données expérimentales.

Suite à ces différentes constatations, l'interface électrochimique métal/électrolyte est équivalente à un circuit électrique constitué d'une résistance R_{tc} du au transfert de charge en parallèle avec un élément à phase

constante (CPE), l'ensemble est en série avec la résistance de solution (R_s) comme indiqué à la figure III.16 [29, 30].

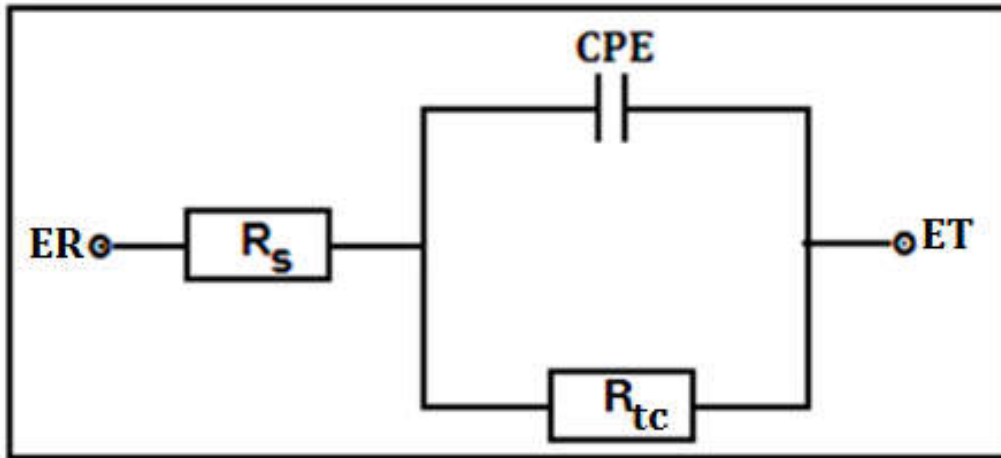


Figure III .16: Le circuit électrique équivalent utilisé pour le spectre d'impédance obtenu pour HSP, ZAPL et AHA dans HCl 1M

En employant le modèle du circuit équivalent présenté sur la figure III.16 pour ajuster les diagrammes expérimentaux, et à l'aide d'un logiciel de simulation électrique Zview-280, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de charge (R_{tc}), de Q et de n et donc à la capacité de la double couche (C_{dc}), déterminée par l'équation (III. 6) [31].

$$C_{dc} = (Q R_{tc}^{n-1})^{1/n} \quad (III.6)$$

Le temps de relaxation (τ) de la surface, c'est-à-dire le temps nécessaire pour atteindre la répartition de la charge à l'équilibre [32], est donné par l'équation (III.7) :

$$\tau = C_{dc} \times R_{tc} \quad (III.7)$$

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation :

$$EI = \frac{(R_{tc}^{\circ} - R_{tc})}{R_{tc}^{\circ}} \times 100 \quad (III.8)$$

Où R_{tc}° et R_{tc} représentent, respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence des inhibiteurs.

Les valeurs des paramètres associés à ces mesures (résistance, capacité, taux d'inhibition) sont rassemblées dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec ajout de HSP, ZPAL et AHA à 303K.

	C (mg/L)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	Q ($\text{s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	EI (%)
HSP	Blanc	25.0	0,76	6.5×10^{-4}	251.34	-
	200	73,64	0,73	1.6×10^{-4}	70.64	66,05
	400	111,3	0,75	1.3×10^{-4}	65.25	77,54
	600	138,7	0,74	1.2×10^{-4}	61.05	81,97
	800	175,5	0,76	9.7×10^{-5}	52.02	85,75
	1000	292,2	0,78	9.1×10^{-5}	51.32	91,44
ZPAL	Blanc	25.0	0.76	6.5×10^{-4}	251.34	-
	200	88.4	0.84	1.6×10^{-4}	70.64	76.67
	400	124.7	0.85	1.3×10^{-4}	65.25	79.63
	600	153,5	0.85	1.2×10^{-4}	61.05	87.04
	800	173.1	0.86	9.7×10^{-5}	52.02	88.00
	1000	231.6	0.87	9.1×10^{-5}	51.32	88.59
AHA	Blanc	25.0	0.80	6.5×10^{-4}	231.51	-
	200	89.6	0.83	1.6×10^{-4}	66.97	72.10
	400	126.7	0.81	1.3×10^{-4}	51.47	80.27
	600	159,2	0.82	1.2×10^{-4}	50.14	84.27
	800	174.8	0.84	9.7×10^{-5}	44.80	85.70
	1000	239.4	0.85	9.1×10^{-5}	46.51	89.56

Comme on peut le voir à partir du Tableau III.8, les valeurs de R_{ct} augmentent par contre les valeurs de C_{dl} diminuent avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. Cette régression peut résulter d'une diminution de la constante diélectrique locale et / ou d'une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique ce qui suggère que les molécules des constituants

des extraits HSP, ZPAL et AHA fonctionnent par adsorption à l'interface métal/ solution.

La capacité de la double couche entre la surface métallique chargée et la solution est influencée par l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone, du fait que la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'électrode diminue sa capacité électrique. L'épaisseur de cette couche augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur ce qui entraînera une diminution de la capacité selon le modèle de Helmholtz, donné par l'équation suivante (III.9) [11, 33].

$$C_{dc} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \quad (III.9)$$

Où d est l'épaisseur de la couche de protection, ϵ , est la constante diélectrique de la couche de protection et ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre.

Les valeurs des paramètres électrochimiques énumérés dans le tableau III.8, reflètent l'efficacité d'inhibition de HSP, ZPAL et AHA. Cette dernière augmente rapidement avec la concentration en inhibiteur et les valeurs maximales **91,94%** ; **88.59%** et **89.48 %** à 1000 mg/L pour HSP, ZPAL et AHA respectivement.

A titre indicatif, l'efficacité d'inhibition calculée à partir des résultats de l'impédance électrochimique, montre la même tendance que celles obtenues à partir des courbes de polarisation et des méthodes de perte de masse. La comparaison des valeurs EI (%) obtenues à l'aide de ces méthodes montre un accord acceptable. Les différences sont parfois aussi élevées que 5%, mais l'ordre de grandeur est le même pour toutes les méthodes (Figure III.17).

L'étude comparative par voies gravimétrique et électrochimique permet de conclure que le l'extrait aqueux de HSP est plus efficace que ZPAL et AHA.

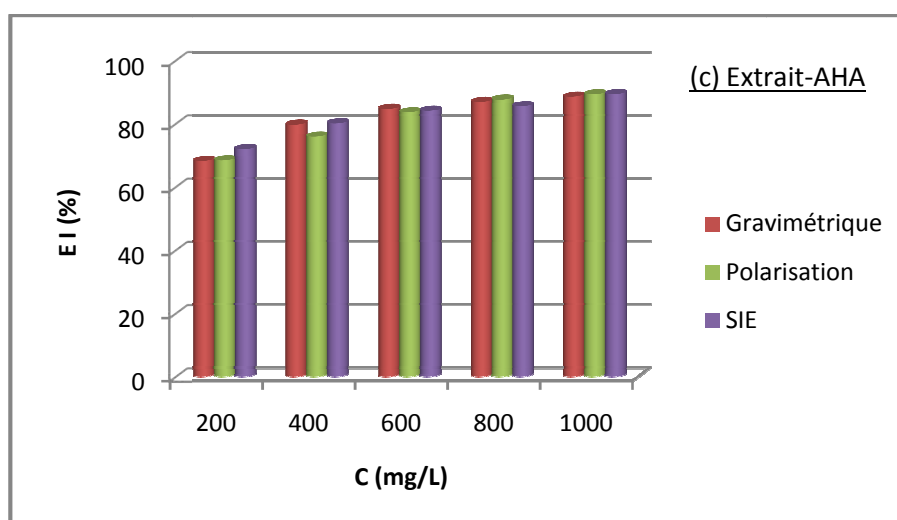
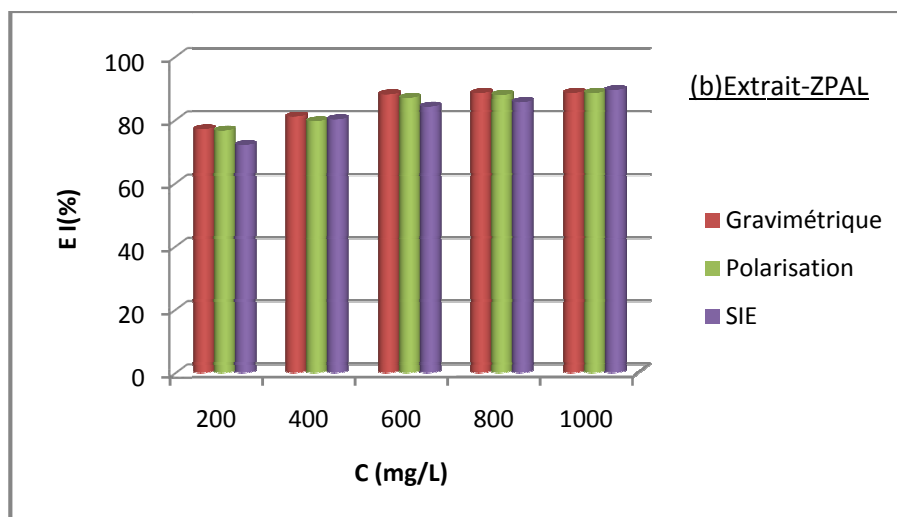
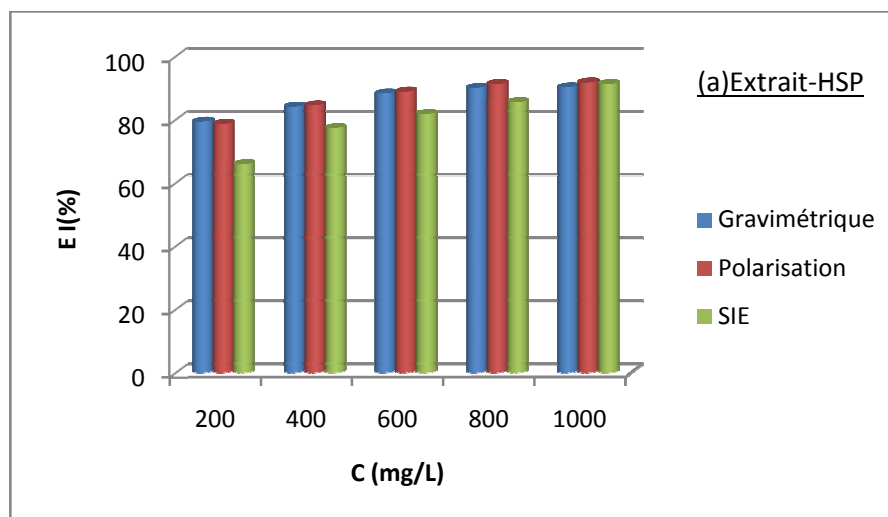


Figure III.17 : Variation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de HPS, ZPAL et AHA en fonction de la concentration dans HCl 1M obtenu par les trois méthodes d'étude.

III.6 Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est la conséquence, dans la plus part des cas, de leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

À température constante, la relation qui lie la quantité de matière adsorbée à sa concentration est connue sous le nom d'isotherme d'adsorption. Une bonne interprétation de ces courbes est un complément important susceptible de déterminer le mécanisme d'inhibition de corrosion par ces composés.

De nombreux travaux ont été consacrés au développement d'expressions mathématiques qui caractérisent les isothermes d'adsorption.

Le tracé d'isothermes et la détermination de grandeurs thermodynamiques liées à l'adsorption, à savoir, l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre d'adsorption, permettent d'expliquer le phénomène.

Les isothermes les plus fréquemment utilisés sont Langmuir, Frumkin, Hill de Boer, Parsons, Temkin, Flory-Huggin, Freundlich, Dhar Flory-Huggin, et Bockris-Swinkels. Toutes ces isothermes sont de forme générale suivante :

$$f(\theta, x) \exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (III.10)$$

Où $f(\theta, x)$ est le facteur de configuration qui dépend du modèle physique et des hypothèses sous-jacentes à la dérivation de l'isotherme, θ taux de recouvrement superficielle, C_{inh} , la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte, x facteur de taille, a paramètre d'interaction moléculaire et de K la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Le degré de couverture de surface (θ) a été évalué à partir des mesures de perte de masse par l'équation (III.11) :

$$\theta = 1 - \frac{W_{inh}}{W_0} \quad (III.11)$$

Où W_0 et W_{inh} représentent respectivement, la vitesse de corrosion de l'acier dans un milieu HCl 1M, sans et avec inhibiteur.

Pour la présente étude, les changements dans le taux de recouvrement de surface (θ) sont évalués en utilisant différents modèles au même niveau de température. Ces modèles comprennent Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin. Pour ces isothermes, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

- **L'isotherme de Langmuir** (Langmuir et al, 1917) :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (III. 12)$$

- **L'isotherme de Temkin** (Temkin et al, 1940) :

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (III. 13)$$

- **L'isotherme de Freundlich** (Freundlich et al, 1907) :

$$\theta = KC_{inh}^n \quad (III. 14)$$

- **L'isotherme d'adsorption de Frumkin** (Frumkin et al, 1964) :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (III. 15)$$

Où K est la constante d'équilibre, C_{inh} concentration d'inhibiteur et θ est le degré de couverture superficielle des inhibiteurs.

La forme linéaire de ses relations est sous la forme suivante :

- Langmuir : $\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$ (III. 16)

- Temkin : $\theta = \frac{1}{a} \ln K + \frac{1}{a} \ln C_{inh}$ (III. 17)

- Freundlich : $\ln \theta = \ln K + n \ln C_{inh}$ (III. 18)

- Frumkin : $\theta = \frac{1}{a} \ln \frac{1}{K} + \frac{1}{a} \ln \left(\frac{\theta}{C(1-\theta)} \right)$ (III. 19)

Le choix d'un modèle adéquat dépend de la valeur du coefficient de corrélation R^2 . Ainsi l'isotherme, ayant la plus haute valeur de R^2 , peut être choisie pour expliquer les changements dans la performance d'adsorption des inhibiteurs.

Les figures (III.18-III.20), représentent les différents modèles d'isotherme d'adsorption des extraits HSP, ZPAL et AHA sur la surface de l'acier au carbone aux températures 303, 313, 323 et 333K.

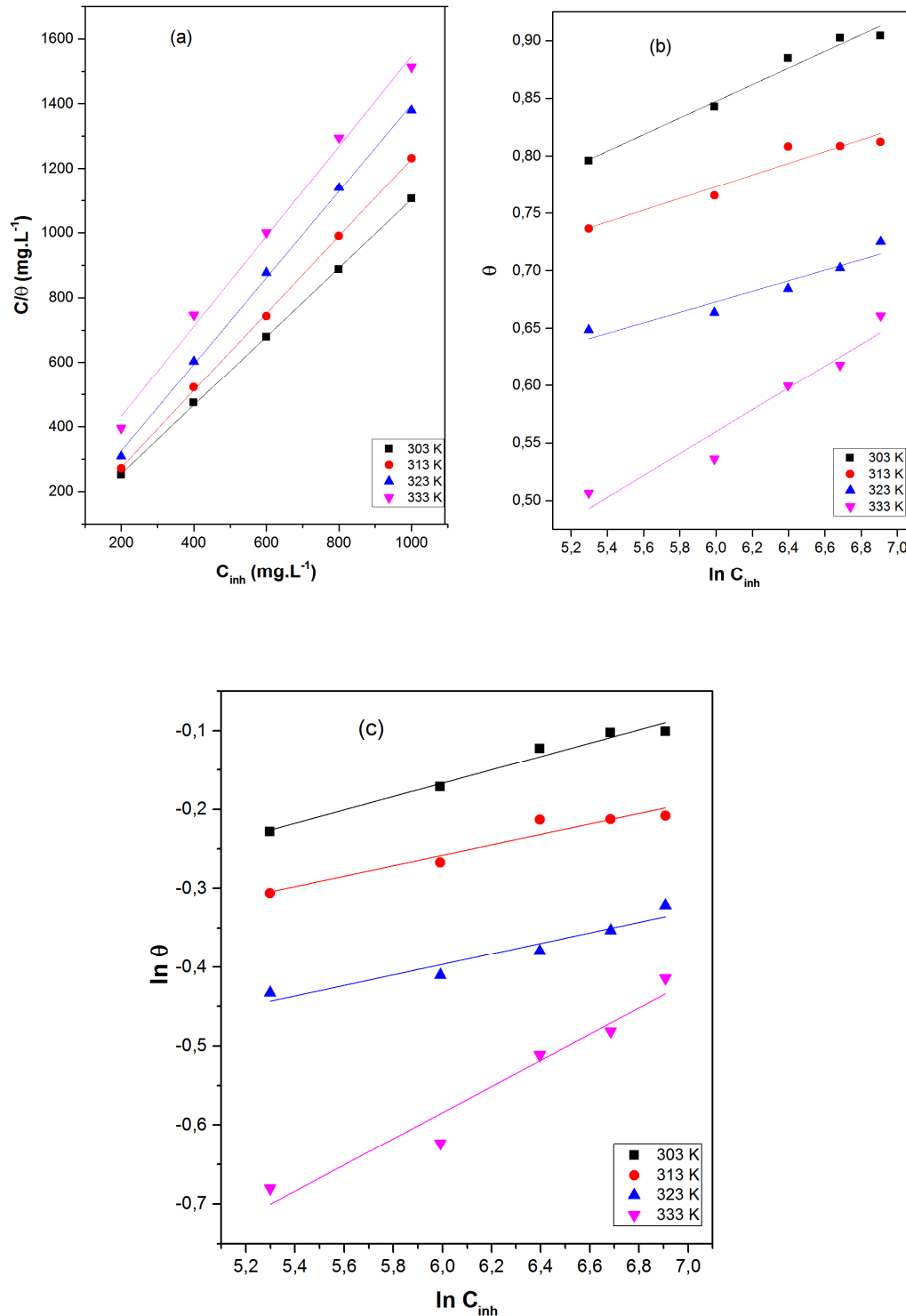


Figure III.18 : Isotherme d'adsorption de l'extrait de HSP sur l'acier au carbone dans HCl 1M à différentes températures. (a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Frundlich.

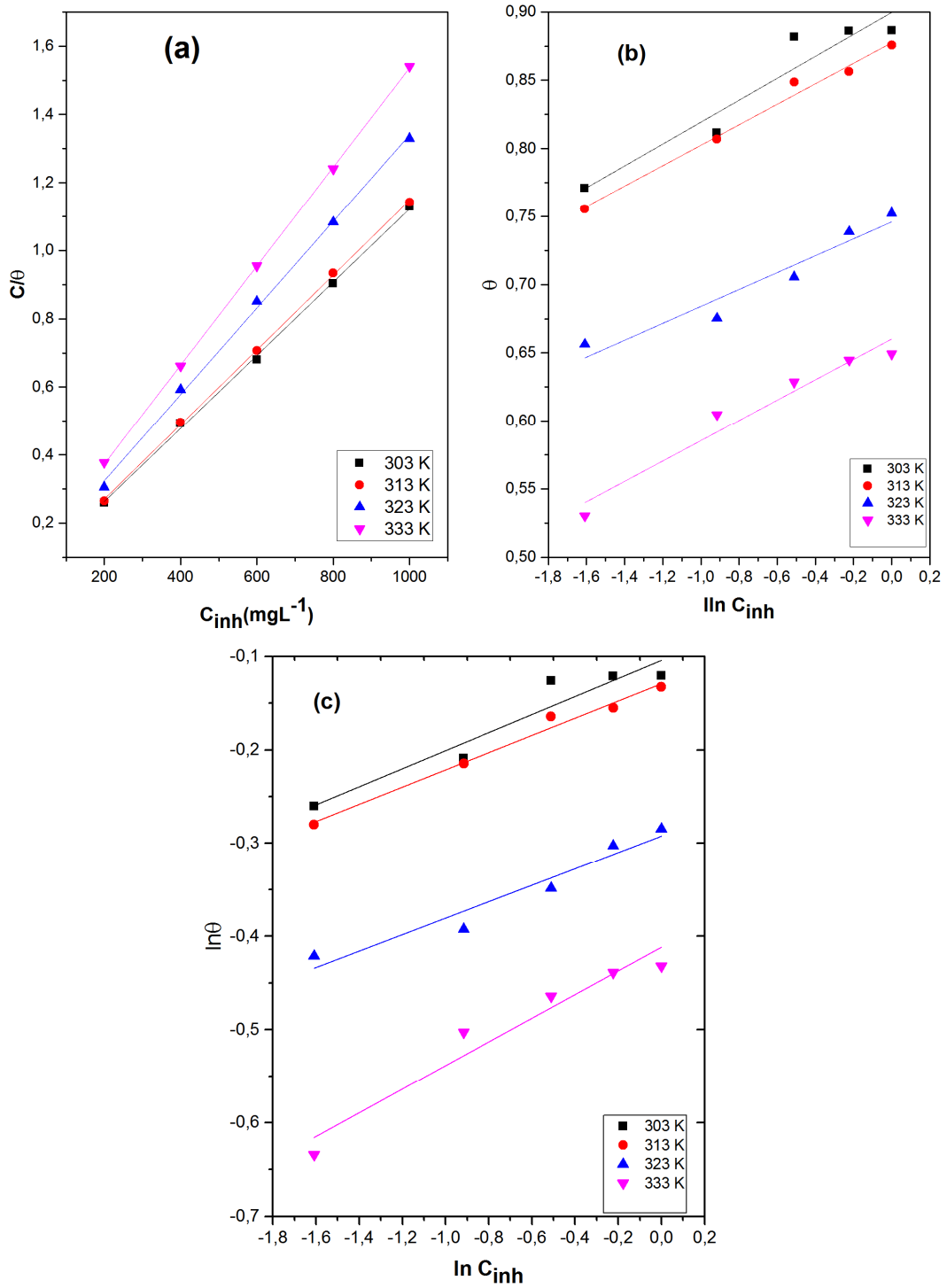


Figure III.19 : Isotherme d'adsorption de l'extrait de ZPAL sur l'acier au carbone dans HCl 1M à différentes températures, (a) Langmuir (b) Temkin (c) Frundlich.

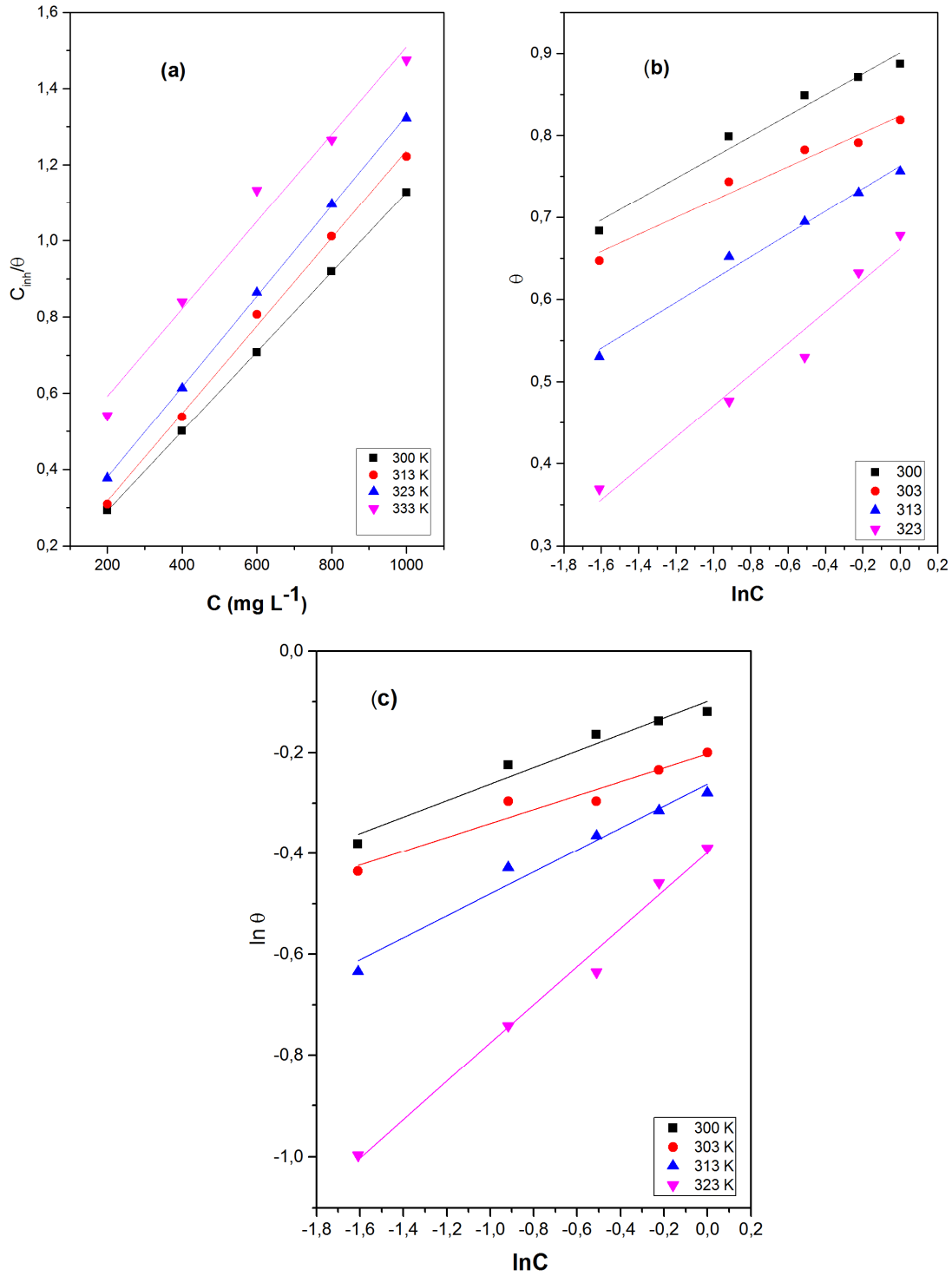


Figure III.20 : Isotherme d'adsorption de l'extrait de AHA sur l'acier au carbone dans HCl 1M à différentes températures, (a) Langmuir, (b) Temkin, (c) Freundlich

Les valeurs des paramètres d'adsorption déduites de diverses isothermes d'adsorption et les coefficients estimés des inhibiteurs étudiés dans HCl 1M sont regroupés dans les tableaux (III.8-III.10).

Tableau III.8 : Paramètre d'adsorption pour les différentes isothermes d'adsorption pour HSP dans HCl 1M à différentes températures.

Isotherme d'adsorption	Température (K)	Pente	L'ordonnée à l'origine	R ²
<u>Langmuir</u>	303	1,0605	43,0451	0,9997
	313	1,1929	35,6762	0,9996
	323	1,3392	57,8525	0,9981
	333	1,3922	154,5133	0,9921
<u>Temkin</u>	303	0,0722	0,4142	0,9692
	313	0,0513	0,4656	0,9060
	323	0,0457	0,3986	0,8896
	333	0,0952	-0,0115	0,9161
<u>Frumlich</u>	303	0,0849	-0,6761	0,9681
	313	0,0661	-0,6550	0,9075
	323	0,0670	-0,7985	0,9005
	333	0,1657	-1,5785	0,9313
<u>Frumkin</u>	303	-0,1637	0,1545	0,8287
	313	-0,0695	0,4425	0,8105
	323	-0,0561	0,3773	0,8186
	333	-0,1454	-0,2754	0,7718

Tableau III.9: Paramètre d'adsorption pour les différentes isothermes d'adsorption pour ZPAL dans HCl 1M à différentes températures.

Isotherme d'adsorption	Température (K)	Pente	Ordonnée à l'origine	R²
<u>Langmuir</u>	303	1,0737	47,8	0,9987
	313	1,0963	51,2	0,9996
	323	1,2697	70,1	0,9979
	333	1,4529	83,1	0,9999
<u>Temkin</u>	303	0,0802	0,8996	0,8893
	313	0,0750	0,8775	0,9833
	323	0,0619	0,7460	0,9088
	333	0,0748	0,6602	0,9398
<u>Frumlich</u>	303	0,0966	-0,1043	0,8928
	313	0,0922	-0,1293	0,9816
	323	0,0883	-0,2925	0,9181
	333	0,1269	-0,4118	0,9262
<u>Frumkin</u>	303	-0,13909	0,22169	0,41516
	313	-0,14907	0,01923	0,93658
	323	-0,08389	0,25467	0,80982
	333	-0,10542	1,86338E-4	0,87864

Tableau III.10 : paramètre d'adsorption pour les différentes isothermes d'adsorption pour AHA dans HCl 1M à différentes températures..

Isotherme d'adsorption	Température (K)	Pente	Ordonné à l'origine	R²
<u>Langmuir</u>	303	1,0432	83,34	0,9100
	313	1,1490	87,93	0,9967
	323	1,1861	143,02	0,9996
	333	1,1459	363,42	0,9729
<u>Temkin</u>	303	0,1277	0,9010	0,9647
	313	0,1036	0,8241	0,9575
	323	0,1387	0,7629	0,9835
	333	0,1910	0,6616	0,9576
<u>Frumlich</u>	303	0,1632	-0,0992	0,9498
	313	0,1377	-0,2027	0,9286
	323	0,2180	-0,2622	0,9666
	333	0,3782	-0,3977	0,9846

L'analyse des résultats et en particulier, le coefficient de corrélation R², révèle que l'interaction inhibiteur/acier est mieux décrite par le modèle d'adsorption de Langmuir.

La représentation de (C/θ) en fonction C_{inh} donne des droites comme représenté sur la figure III.18(a)-III.20(a). La déviation de la pente par rapport à l'unité, peut être due à l'interaction entre les espèces adsorbées sur la surface métallique [34, 35].

Comme mentionné précédemment, l'isotherme de Langmuir repose sur trois hypothèses clés: un recouvrement monocouche, l'équivalence des sites et l'indépendance des sites [36]. Très fréquemment dans des systèmes en solution, lorsqu'une espèce est adsorbée à partir d'une solution, une autre espèce doit être

désorbée pour des raisons de bilan de charge. Deuxièmement, l'existence d'une hétérogénéité de surface (c'est-à-dire une distribution de l'énergie de surface de l'adsorbant) qui s'écarte clairement de l'importante hypothèse de Langmuir de l'équivalence du site d'adsorption. C'est pourquoi plusieurs auteurs [37-39] proposent l'isotherme de Langmuir modifié qui pourrait être appliqué à ce phénomène. Cette modification est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K} + nC_{inh} \quad (III. 20)$$

Où n est la pente des droite de la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir

L'adsorption de molécules organiques à partir de solutions aqueuses est donc une réaction de remplacement selon la réaction suivante :



Où "sol" et "ads" se réfèrent aux phases aqueuses et adsorbées, et n est le nombre de molécules d'eau qui doivent être désorbées de la surface métallique pour s'adapter à la molécule organique [33].

Notons que d'autres facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption. La taille des molécules organiques des inhibiteurs et à la présence d'atomes polaires (O et N) qui peuvent être adsorbé sur les sites cathodiques et anodiques de la surface métallique, telles espèces adsorbées interagissent par répulsion ou attraction mutuelle.

III.7 Paramètres thermodynamiques

La détermination des grandeurs thermodynamique telle que, enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} , constante d'équilibre K_{ads} et la chaleur d'adsorption Q_{ads} , nous permettra de connaître le type et le mécanisme d'adsorption. Ces paramètres permettent d'avoir une idée bien claire concernant l'évolution des réactions électrochimique intervenant dans le processus de l'inhibition de la corrosion des métaux.

III.7.1 Constante d'équilibre du processus d'adsorption K_{ads}

Rappelons que les valeurs de la constante K_{ads} sont déterminées par extrapolation des droites des isothermes de Langmuir avec l'axe C_{inh}/θ . Ces valeurs nous informent sur le caractère des forces/liaisons entre les molécules des inhibiteurs et la surface de l'acier. Signalons que, de grandes valeurs de K_{ads} impliquent une adsorption plus efficace et donc une meilleure efficacité d'inhibition.

Dans notre investigation, les valeurs de K_{ads} diminuent avec l'augmentation de la température (Tableau III.11), suggérant que les inhibiteur en question sont physiquement adsorbés sur la surface du métal et les processus de désorption sont favorisés par l'augmentation de la température [40]. L'adsorption chimique ne peut être totalement exclue en raison de la nature complexe du processus d'inhibition de la corrosion d'un côté et la disponibilité des atomes tel que l'azote(N) et l'oxygène(O) dans les molécules des différent extraits de HSP, ZPAL et AHA

L'inspection des valeurs de K_{ads} montre qu'elles sont plus élevées dans le cas de l'inhibiteur HSP. Ceci permet d'avancer que ce dernier est plus efficace que les deux autres inhibiteurs ZPAL et AHA.

III.7.2 Enthalpie libre d'adsorption

Lors de l'adsorption de n'importe quel composant dans l'interphase métal/électrolyte, de nouvelles forces d'attraction apparaissent. En conséquence, toutes les adsorptions sont généralement accompagnées par une libération d'énergie et d'enthalpie exothermique.

L'enthalpie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) et la constante d'adsorption (K_{ads}) sont reliées par l'équation (III.22) :

$$\Delta G_{ads} = -RTLn(999 K_{ads}) \quad (III.22)$$

Avec 999 est la concentration de l'eau dans la solution en gL^{-1} .

- T : la température.

- R : Constante des gaz parfait libre standard de l'adsorption.
- C : concentration de l'inhibiteur (mg/L).
- K_{ads} : constante d'équilibre du processus d'adsorption.
- θ : Taux de recouvrement.

Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads}° sont reportées dans le tableau III.11.

Tableau III.11 : Paramètres thermodynamiques l'adsorption des extraits HSP, ZPAL et AHA sur l'acier au carbone dans HCl 1M.

Inhibiteur	T (K)	K_{ads} (L.g ⁻¹)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)
HSP	303	23.232	-25.341
	313	28.030	-26.667
	323	17.285	-26.219
	333	6.471	-24.309
ZPAL	303	20,92	-25,05
	313	19,53	-25,69
	323	14,26	-25,67
	333	12,05	-26,00
AHA	303	12,00	-23,67
	313	11,37	-25,62
	323	6,99	-23,79
	333	2,75	-21,94

Les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption (ΔG_{ads}) révèlent la spontanéité du processus d'adsorption. Les valeurs négatives des ΔG_{ads} révèlent la spontanéité du processus d'adsorption. Rappelons que les valeurs de ΔG_{ads} allant jusqu'au -20 KJ.mol⁻¹ sont compatibles avec l'interaction électrostatique entre les molécules chargées et le métal chargé (physisorption). Tandis que celles comprises entre -80 et -400 kJ. mol⁻¹ sont

associées à une chimisorption résultant du partage ou du transfert d'électrons des molécules d'inhibiteur à la surface du métal pour former un type de liaison coordonné [41].

Dans la présente étude, les valeurs de ΔG_{ads} pour les extraits de HSP, ZPAL et AHA sont comprises entre -21 et -26 KJ.mol⁻¹. Ces valeurs correspondent à la fois à une adsorption électrostatique et chimique. Les paires d'électrons non partagés dans les atomes d'azote et les atomes d'oxygène pourraient interagir avec les orbitales 'd' de l'atome de fer pour donner un film protecteur chimisorbé.

III.7.3 Chaleur d'adsorption

Chaleur d'adsorption (Q_{ads}) ou chaleur différentielle isostérique d'adsorption, représente la différence d'énergie entre l'état du système avant et après l'adsorption d'une quantité différentielle de particules sur cette surface. Elle dépend souvent du recouvrement en raison des interactions particules-particules tolérées[42]. Cette donnée thermodynamique, peut être évaluée à partir d'un réseau d'isothermes effectuées à différentes températures. Cette dénomination rappelle qu'elle est obtenue à partir de la comparaison entre les isothermes d'adsorption faite pour une même quantité de substance adsorbée [43].

D'après la littérature, la chaleur d'adsorption peut être déterminée graphiquement [44] , ou en utilisant la formule suivante [45-47]:

$$Q_{ads} = 2,303R \left[\log \left(\frac{\theta_2}{1 - \theta_2} \right) - \log \left(\frac{\theta_1}{1 - \theta_1} \right) \right] \times \frac{(T_1 \times T_2)}{(T_2 - T_1)} \quad (III. 23)$$

Rappelons que, la chaleur isostérique est donnée par la relation de Clausius-Clapéron [34, 48] :

$$\left(\frac{d \ln C}{dT} \right)_{\theta} = - \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT^2} \quad (III. 24)$$

Où ΔH_{ads}° est l'enthalpie isostérique de l'adsorption.

D'après le modèle de Langmuir :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

On pose : $C = \frac{\theta}{(1-\theta) \times K}$ en injectant cette relation dans l'équation de Clausius et après intégration, on obtient l'expression donnée par l'équation (III.23).

Les valeurs calculées à partir de l'équation III.23, sont rapportées dans le tableau III.12.

Tableau III.12 : Chaleur d'adsorption Q_{ads} pour l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence des extraits de HSP, ZPA et AHA à différentes concentrations.

Inhibiteur	C (mg/L)	Q_{ads} (kJ/mol)
HSP	200	-37,29
	400	-42,90
	600	-45,65
	800	-48,78
	1000	-44,10
ZPAL	200	-30,54
	400	-28,95
	600	-41,48
	800	-40,68
	1000	-40,24
AHA	200	-36,50
	400	-41,17
	600	-44,86
	800	-38,21
	1000	-36,89

Ces valeurs allaient de -48,78 à -28,95 KJ / mol, indiquant que l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier est exothermique [49]. Dans ce cas l'efficacité d'inhibition diminue avec l'élévation de la température.

En physisorption la chaleur libérée est généralement comprise entre 8,36 KJ/mol et 25,08 kJ/mol, En chimisorption elle est rarement inférieure à 80

kJ/mole. Dans cette investigation, les valeurs de Q_{ads} atteignent 44 kJ/mol à la concentration optimale en inhibiteur, on suggère que l'adsorption n'est pas purement physique.

III.8 Paramètres d'activation

Dans une très grande majorité des cas, une élévation de température accélère les réactions, et dans ce cas accroît considérablement la vitesse de corrosion.

Du point de vue pratique, à titre d'exemple, le décapage chimique des aciers dans les bains acide se fait à haute température. Cette opération est réalisée, bien entendue, en présence d'un inhibiteur afin de protéger la surface du métal. Dans cet axe, plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de la température sur l'efficacité des inhibiteurs organiques ou à base de plantes, ainsi que sur leurs stabilités à des températures plus au moins élevées.

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhénius :

$$W_{corr} = k \exp\left(\frac{-E_a}{T}\right) \quad (III.25)$$

Où W_{corr} est la vitesse de corrosion, E_a est l'énergie d'activation et A est une constante.

La forme logarithmique de cette équation (III.25), nous permettra de déterminer graphiquement les valeurs de l'énergie d'activation E_a :

$$\ln W_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{T} \quad (III.26)$$

Signalons que l'enthalpie est déterminée par l'équation suivante [40]:

$$\ln \frac{W_{corr}}{T} = B - \left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (III.27)$$

Où B est une constante et ΔH_a est l'enthalpie d'activation.

Pour élucider le mécanisme d'inhibition et déterminer les énergies d'activation, (E_a) du processus de corrosion, des mesures de perte de masse ont

été effectuées à différentes températures (303-333K) en absence et en présence des extraits étudiés de HSP, ZPAL et AHA.

La représentation graphique de $\ln W_{\text{corr}}$ en fonction de $(1/T)$ a donnée des lignes droites, comme le montre les figures (III.21-III.23), avec une pente de $(-E_a/R)$. Les valeurs de l'énergie d'activation sont ainsi calculées.

De même, des lignes droites ont été obtenues en traçant $\ln (W_{\text{corr}}/T)$ par rapport à $(1/T)$, comme indiqué sur les figure (III.24-III.26).

Les valeurs de E_a et ΔH_a sont calculées et regroupées dans le Tableau (III. 13).

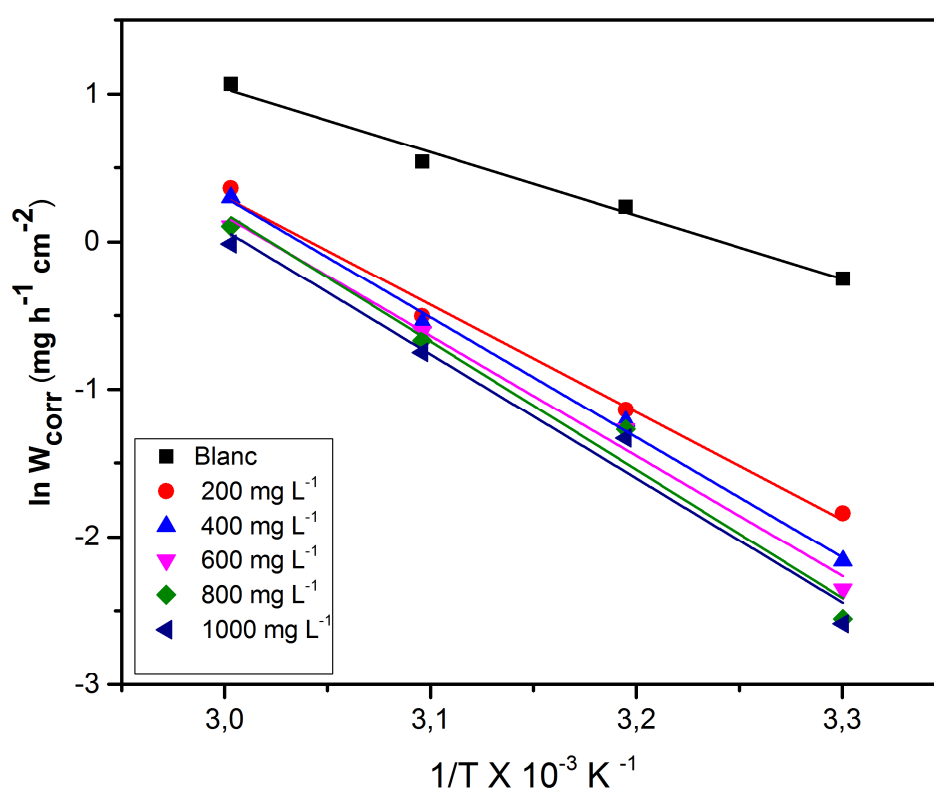


Figure III. 21: Variation $\ln W_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ du milieu corrosif en absence et en présence de HSP

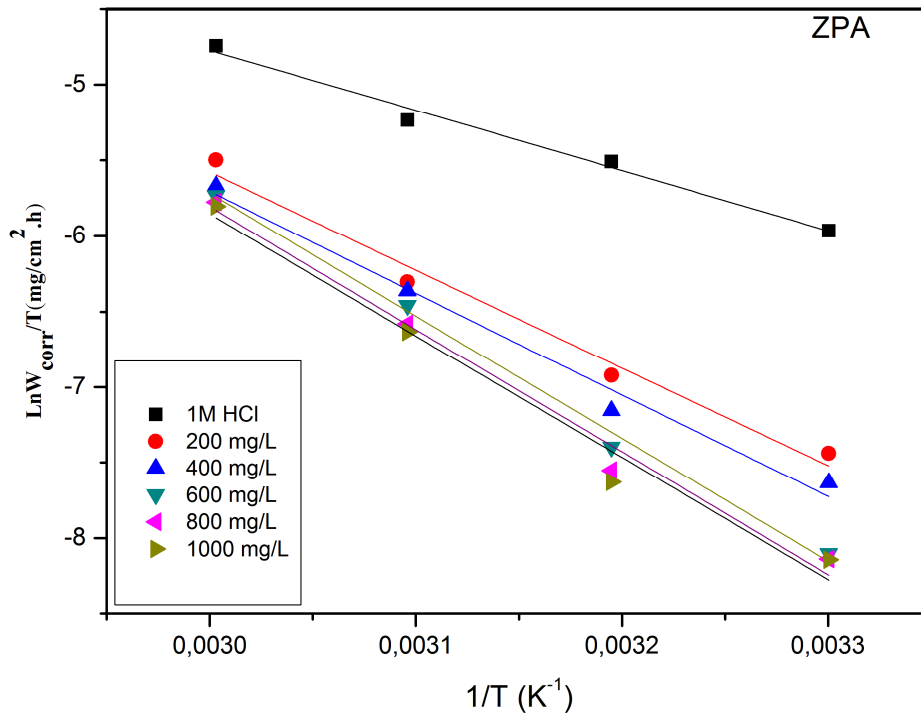


Figure III. 22 : Variation $\text{Ln} W_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ du milieu corrosif en absence et en présence de ZPAL.

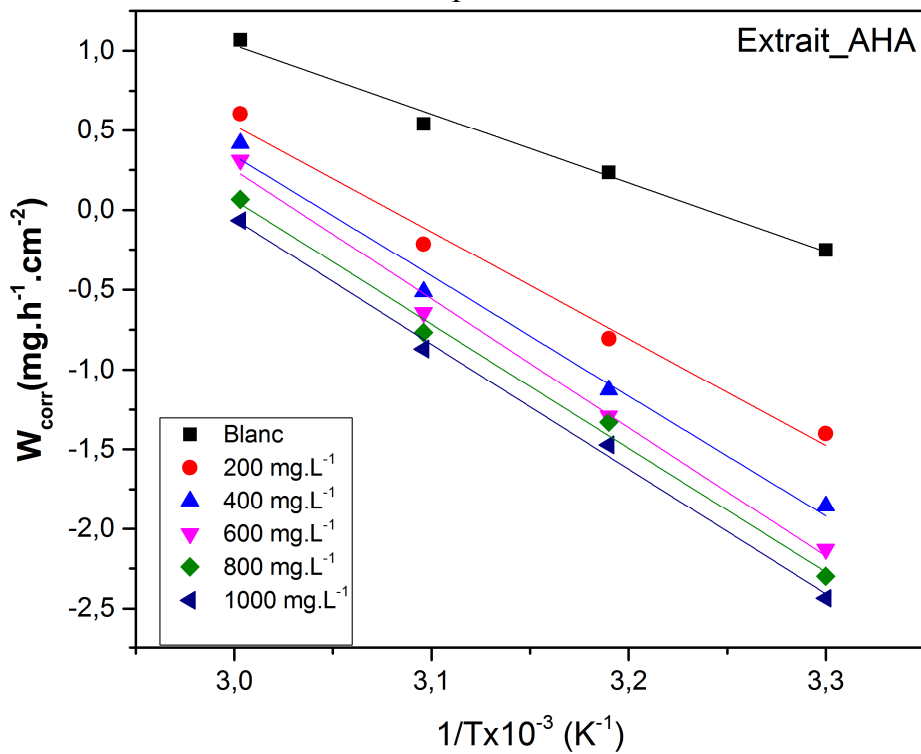


Figure III. 23 : Variation $\text{Ln} (W_{\text{corr}})$ en fonction de $1/T$ du milieu corrosif en absence et en présence de AHA

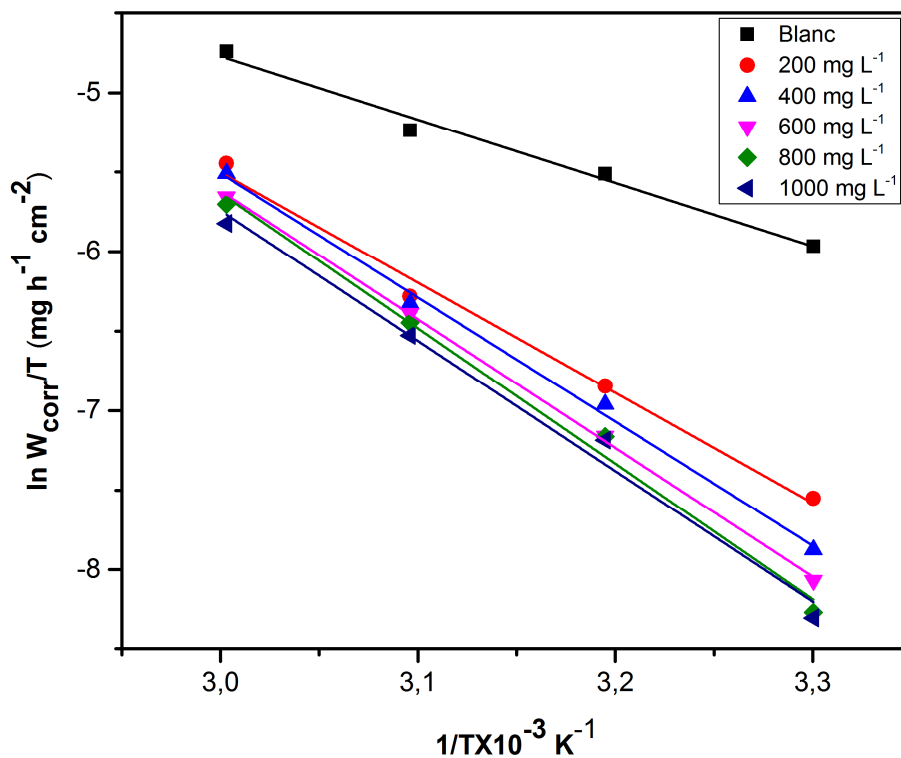


Figure III. 24 : Variation $\ln (W_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ du milieu corrosif en absence et en présence de HSP

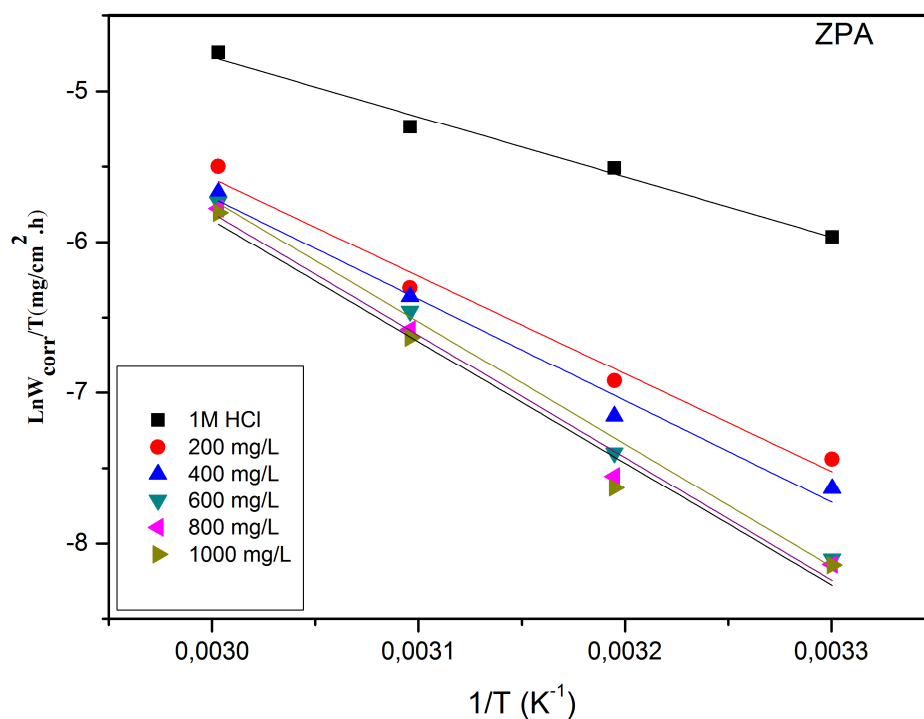


Figure III. 25 : Variation $\ln (W_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ du milieu corrosif en absence et en présence de ZPAL.

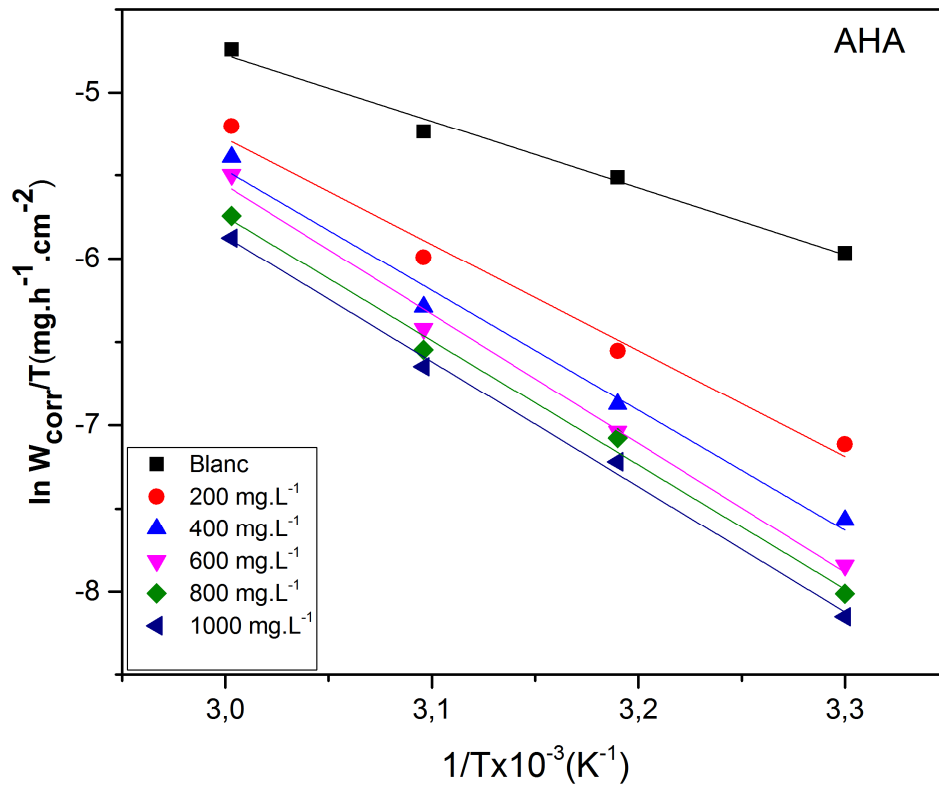


Figure III. 26 : Variation $\ln (W_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ du milieu corrosif en absence et en présence de AHA.

A la lumière de ces résultats, les valeurs de l'énergie d'activation en présence des inhibiteurs en question sont supérieures à celle correspondante à HCl seul.

Plusieurs études [50-52] ont rapporté qu'une augmentation de l'énergie d'activation de corrosion (E_a) en présence d'inhibiteur par rapport à son absence, est fréquemment interprétée par la formation d'un film d'adsorption de nature physique (électrostatique). L'effet inverse, correspondant à une augmentation de l'efficacité de l'inhibition avec une augmentation de la température et une énergie d'activation plus faible en présence d'inhibiteur.

Cela montre que l'adsorption des composants d'extrait HSP, ZPAL et AHA est principalement un processus physique.

En plus les valeurs de l'énergie d'activation augmentent avec la concentration des différents inhibiteurs, cela provoque une diminution de la surface disponible à la corrosion [24, 53].

Tableau III. 13: Paramètres d'activation, E_a et ΔH_a , de la corrosion de l'acier dans HCl 1 M en absence et en présence d'inhibiteur HSP, ZPAL et AHA.

Inhibiteur	C (mg/l)	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)
<u>HSP</u>	0	35,72	33,08
	200	60,21	57,58
	400	67,50	64,86
	600	69,84	67,20
	800	73,34	70,70
	1000	70,70	68,06
<u>ZPAL</u>	0	35,67	33,03
	200	56,45	53,81
	400	58,55	55,91
	600	70,03	67,39
	800	69,22	66,58
	1000	69,68	67,04
<u>AHA</u>	0	35,96	33,35
	200	55,59	52,99
	400	62,53	59,94
	600	67,09	64,49
	800	64,67	62,08
	1000	65,11	62,52

Les valeurs de l'énergie d'activation obtenue dans cette étude sont comprises dans l'intervalle ($55 - 73 \text{ kJ mol}^{-1}$) sont assez élevées par rapport au seuil des valeurs de E_a qui est de 80 kJ.mol^{-1} pour les chimisorptions[54].

En complément de ce qui précède, les valeurs de l'enthalpie d'activation donnent plus d'information à propos du processus de corrosion. Le signe positif des enthalpies reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En plus, on note une augmentation de l'enthalpie d'activation(ΔH_a). Ceci signifie que le taux de corrosion de l'acier diminue.

Conclusion

Après interprétation des valeurs des différents paramètres thermodynamiques et cinétiques, on peut faire les constatations suivantes.

Dans le cas présent, nous supposons que le processus d'adsorption des composants des inhibiteurs HSP, ZPAL et AHA ne se comporte pas comme un phénomène d'adsorption physique pur. D'autres facteurs peuvent survenir en raison de la nature complexe du processus d'inhibition de la corrosion à savoir interaction entre molécules, formation de complexes. Les inhibiteurs étudiés sont des composés possédant au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de la chimisorption. Ces groupements fonctionnels peuvent être une source d'électrons libre, noyaux aromatiques.

Il est généralement admis, que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules des inhibiteurs et les orbitales « d » insaturées de la surface du métal d'où la formation des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. Le transfert d'électrons se fait, avec les orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés, comme il peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π . Le transfert est renforcé par la présence d'hétéroatomes avec des paires d'électrons libres.

III.9 Etude de la morphologie de la surface

L'une des principales critiques de l'utilisation des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion est l'incapacité à identifier le composant actif principal qui est responsable de l'action inhibitrice en raison de la composition chimique complexe de l'extrait brut. Cependant, à travers de recherches antérieurs [55], l'utilisation de techniques spectroscopique et méthode d'analyse de surface a permis de caractériser les matériaux actifs dans la couche adsorbée et par la suite essayer d'identifier les composants les plus actifs dans l'extrait du matériel végétal.

Dans cette optique, pour l'identification des liaisons Fe-inhibiteur, on a fait appel à la spectroscopie Infra-Rouge et UV-Visible. L'étude de la

morphologie de la surface de l'acier est assuré par la Microscopie à balayage électronique (MEB), spectrométrie en dispersion d'énergie EDX et Diffraction par rayon X(DRX).

III.9.1. Caractérisation des surfaces par spectroscopie infrarouge

Pour connaître la nature du film adsorbé à la surface de l'acier, ce dernier est analysé après immersion dans HCl 1M en présence de l'extrait de HSP/ZPAL/AHA pendant 3h à 303K. Les valeurs de longueur d'onde de l'inhibiteur et le film formé après immersion, sont représentées par les figures (III.27-III-29).

Il est bien clair qu'il y a variation dans les valeurs d'onde. D'autre part on note l'apparition de nouvelle fonction. En comparant les figure III.27-III.29 (a) et (b), on peut admettre les remarques suivantes pour les différents extraits :

- ❖ Le spectre IR reflète la présence d'une nouvelle bande vers 3746 cm^{-1} (acier-HSP), 3723 cm^{-1} (acier-ZPAL) et 3733 cm^{-1} (acier-AHA), qui est attribuée à Fe-O [56].
- ❖ Un déplacement négatif des valeurs du nombre d'onde. D'après la figure III.27 (a) et (b), dans le cas de l'acier au carbone-extrait de HSP : de 3386 à 3218 pour (OH/NH) ; 1633 cm^{-1} à 1612 cm^{-1} (C=C) et 1454 cm^{-1} (C-O) vers 1413 cm^{-1} . De même, pour le film formé par l'extrait de ZPAL, figure III.28(a) et (b), et à titre indicatif : de 2926 à 2662 cm^{-1} pour le groupement OH, et de 1734 à 1608 cm^{-1} , et de 1172 à 1102 cm^{-1} (C-N). Enfin, d'après la figure III.29 (a) et (b), suite à l'addition de l'extrait AHA au milieu corrosif, les valeurs des nombres d'onde diminuent considérablement ;
- ❖ Formation d'une nouvelle liaison $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [57, 58], vers à 685 cm^{-1} pour le film (acier-HSP) et 699 cm^{-1} pour le film (acier-ZPAL) et vers 680 cm^{-1} pour (acier-AHA).

En conclusion, nous pouvons confirmer qu'il y a formation de liaisons entre les composants des extraits de HSP, ZPAL et AHA et la surface de l'acier

au carbone. Ces liaisons sont due, d'un côté à l'existence de paires d'électrons des atomes N et O ; et d'autre part les atomes de carbone des cycles insaturés offrent des orbitales vacantes et qui peuvent, ainsi, recevoir des électrons des orbitales 'd' des atomes Fe.

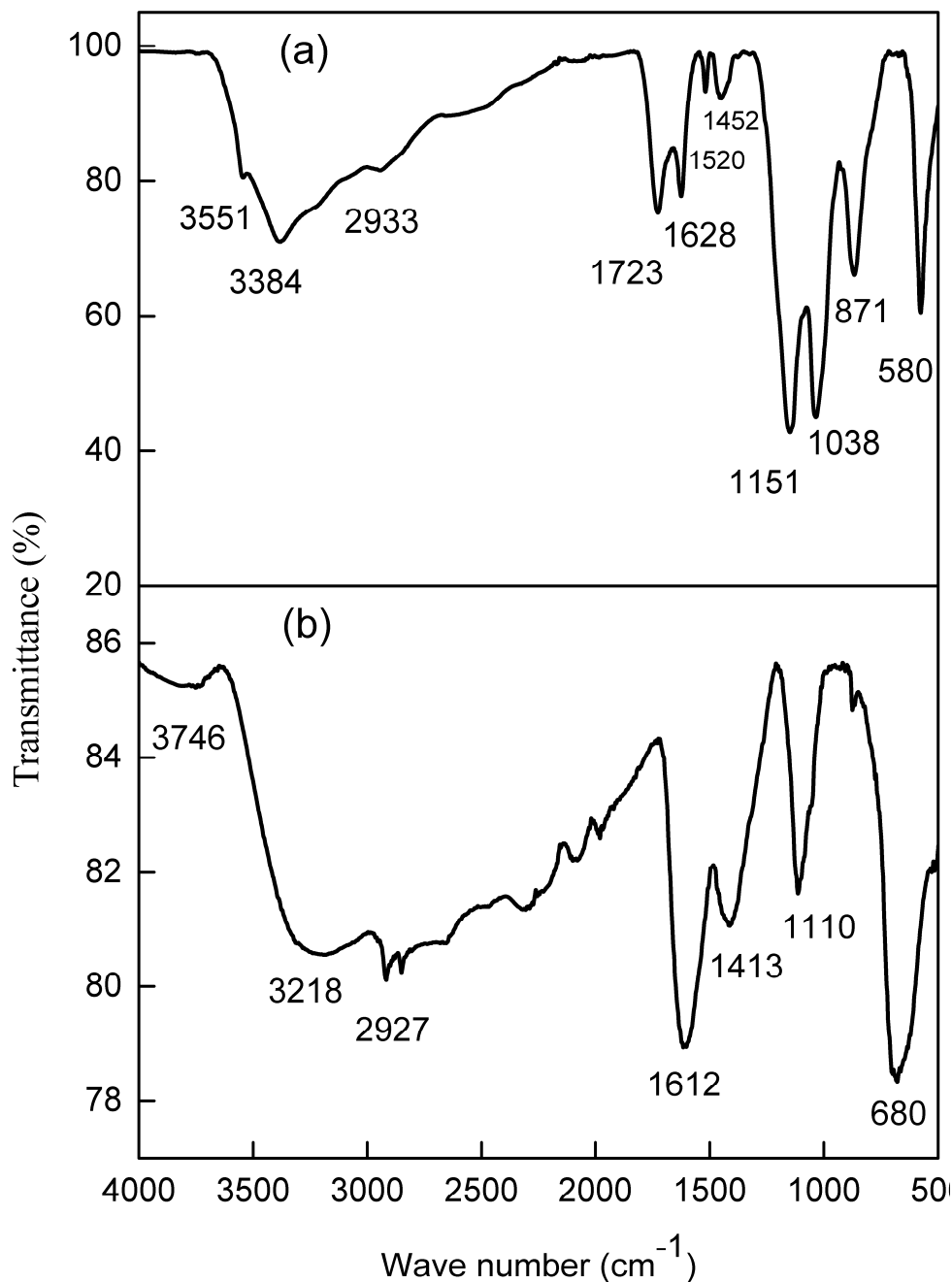


Figure III.27 : Spectre IR (a) HSP extrait pur et (b) film formé sur la surface de l'acier au carbone après 3h d'immersion dans HCl 1M en présence de 1000 mg L⁻¹ d'extrait de HSP à 303 K.

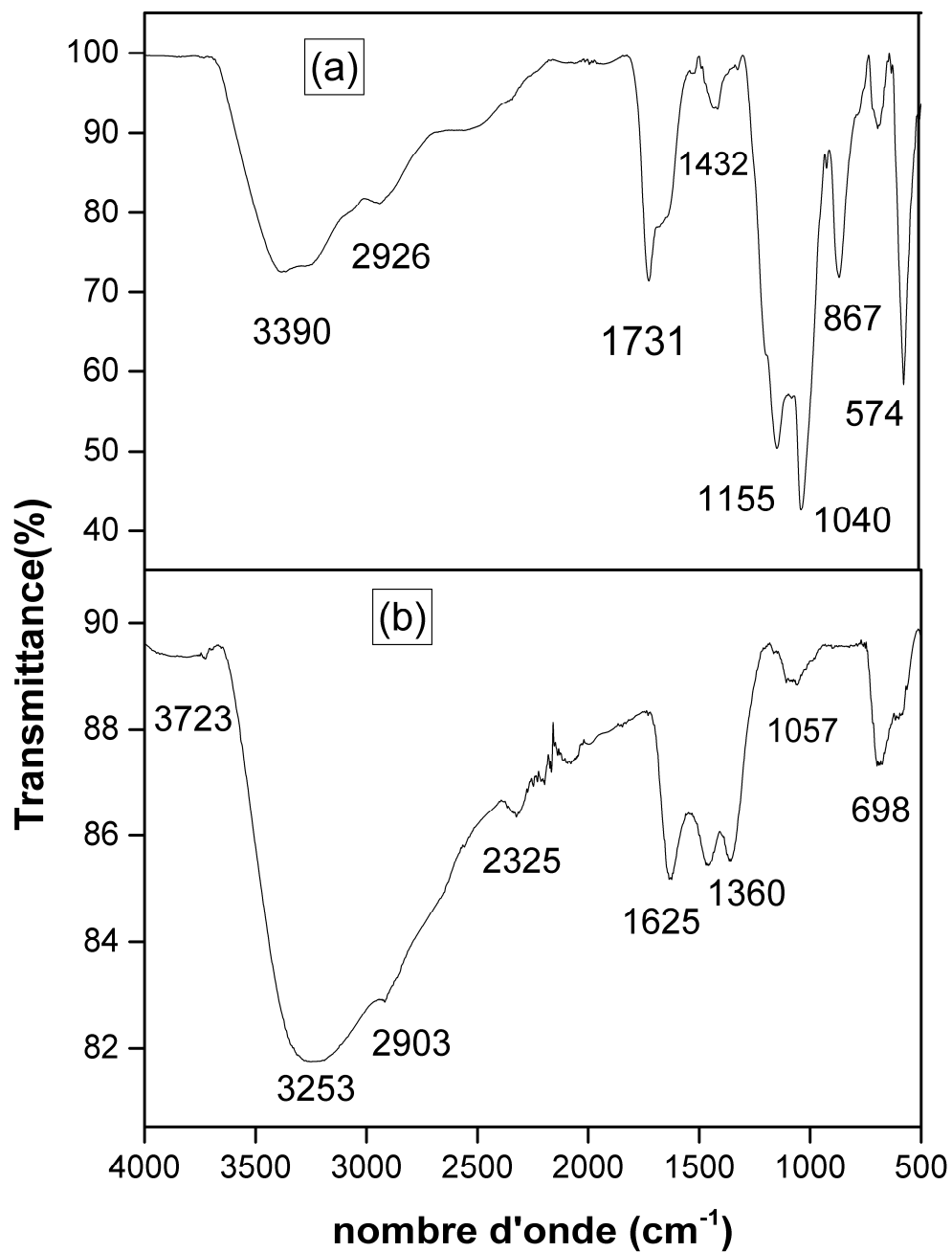


Figure III.28 : Spectre IR (a) ZPAL extrait pur et (b) film formé sur la surface de l'acier au carbone après 3h d'immersion dans HCl 1M en présence de 1000 mg L⁻¹ d'extrait de ZPAL à 303 K.

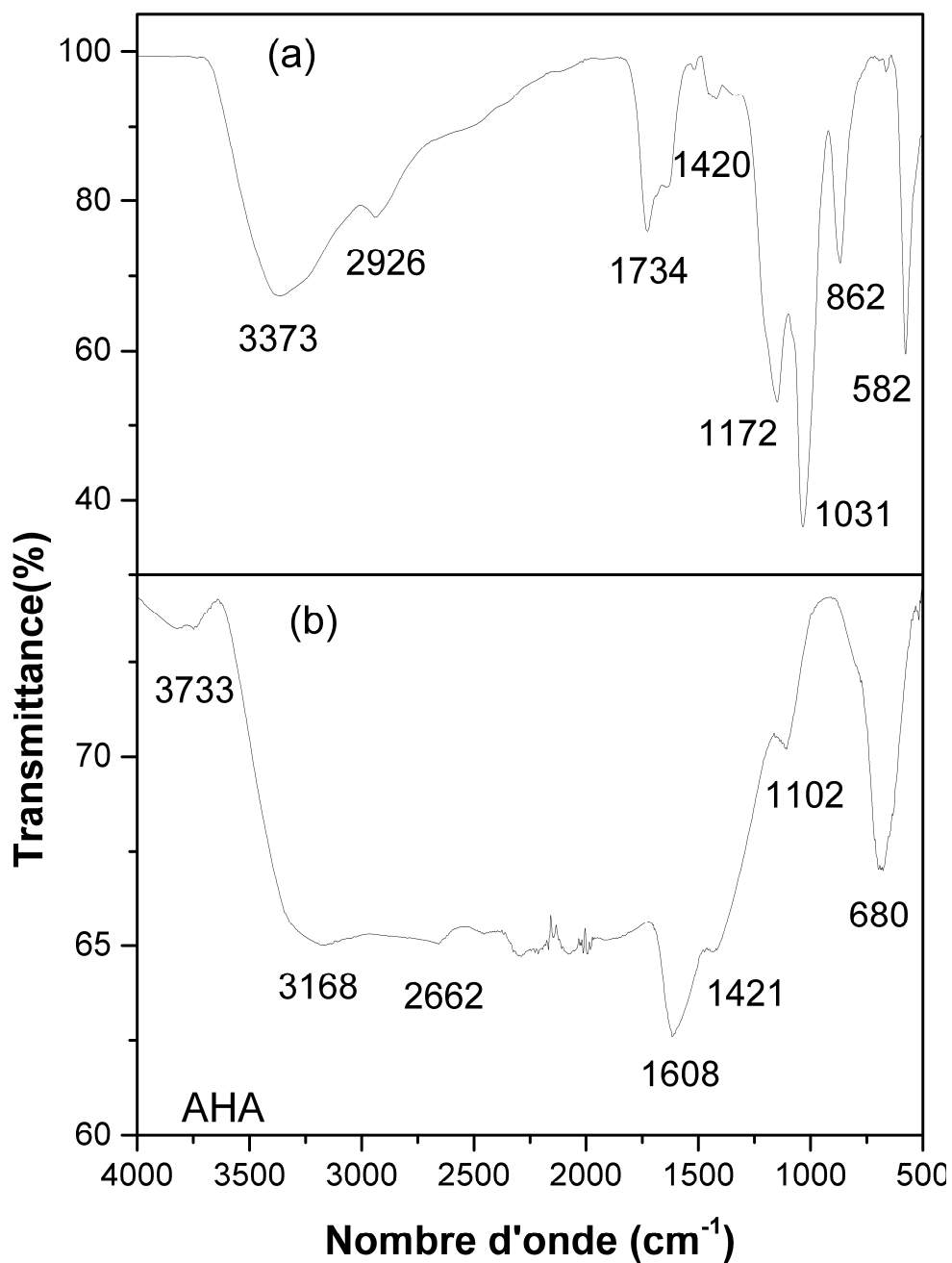


Figure III.29 : Spectre IR (a) AHA extrait pur et (b) film formé sur la surface de l'acier au carbone après 3h d'immersion dans HCl 1M en présence de 1000 mg L^{-1} d'extrait de AHA à 303 K.

III.9.2 Caractérisation des surfaces par UV-Visible

Afin de confirmer la possibilité de formation d'un complexe inhibiteur-Fe, une analyse du film adsorbés à la surface de l'acier au carbone après immersion dans HCl 1M en présence de différents des extraits de HSP, ZPAL et AHA séparément après 3h d'immersion, par UV-Visible. Les spectres obtenus sont présentés par les figures III.30-III.32.

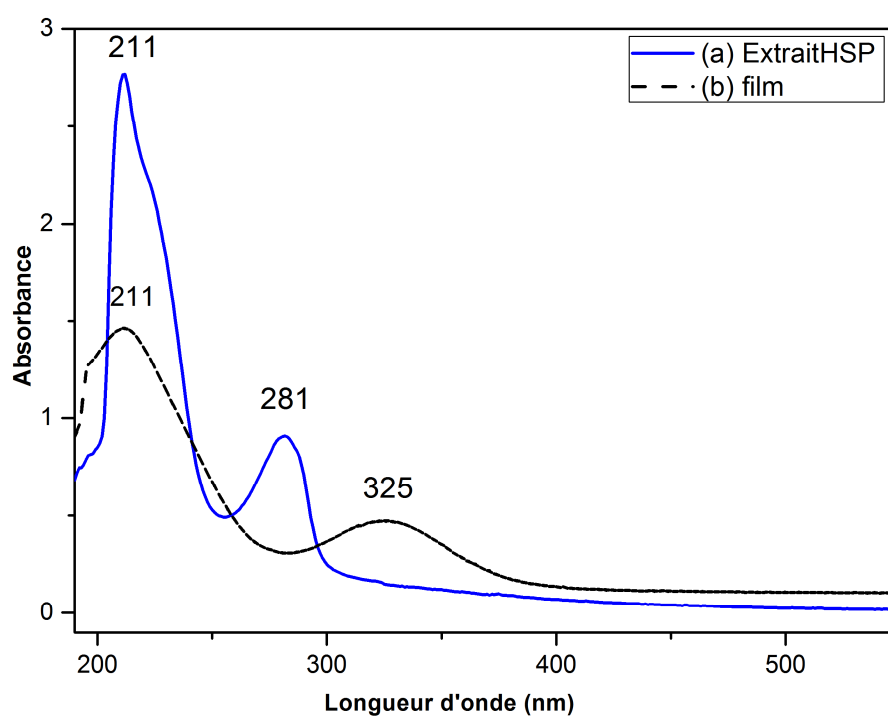


Figure III.30 : Spectre UV-Visible de (a) extrait HSP et (b) film adsorbé sur la surface de l'acier au carbone.

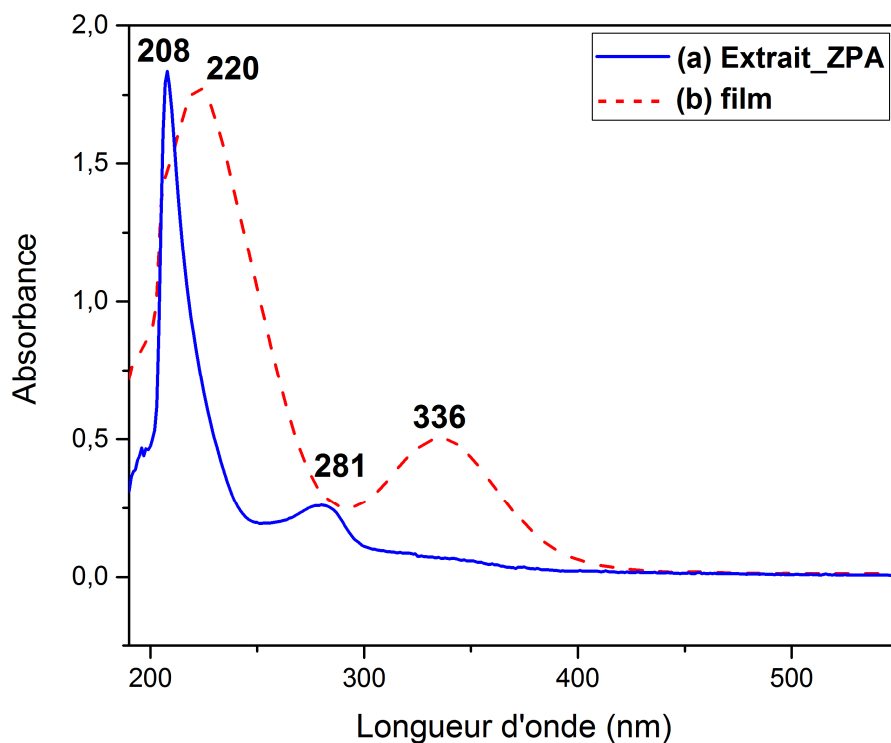


Figure III.31 : Spectre UV-Visible de (a) extrait ZPAL et (b) film adsorbé sur la surface de l'acier au carbone.

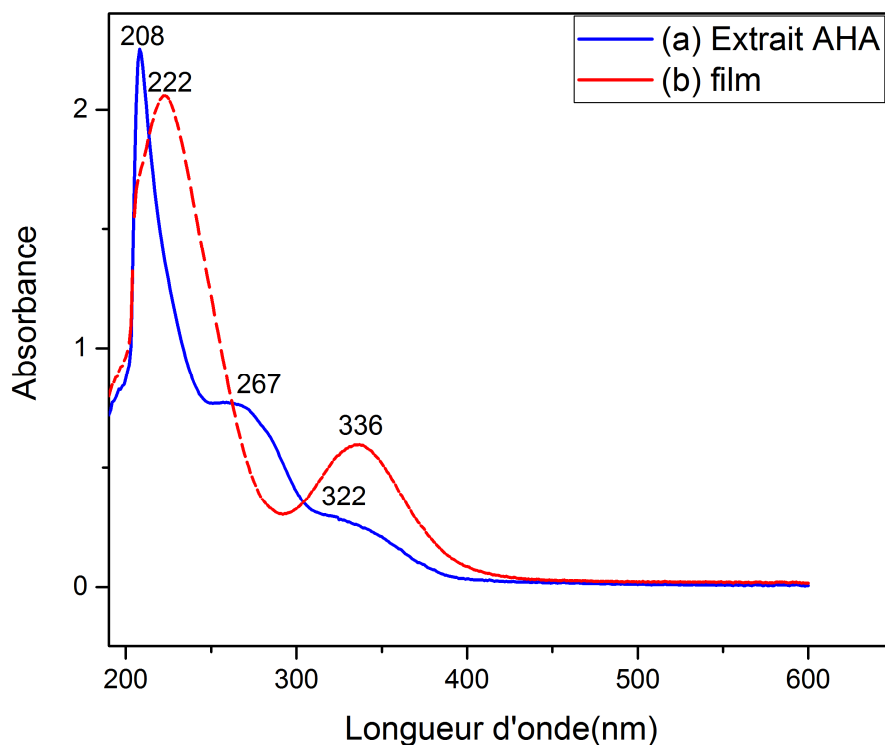


Figure III.32 : Spectre UV-Visible de (a) extrait AHA et (b) film adsorbé sur la surface de l'acier au carbone.

L'inspection des figures précédentes reflète les valeurs des longueurs d'ondes des différentes transitions électroniques :

➤ Spectre UV-Visible HSP

Le spectre de la figure III.30-a montre deux bandes à 211 et 281 nm qui sont attribuées aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$, et qui correspondent au groupe fonctionnel O=C-O and C=O respectivement. Le spectre UV du film déposé sur la surface de l'acier après 3h d'immersion, donne deux bandes avec un maximum à 211 nm et 325 nm correspondant aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ (Figure III.30-b). La première bande indique la présence de l'inhibiteur sur la surface de l'acier. D'autre part, le déplacement bathochromique de 281 à 325 nm indique un processus de substitution.

➤ Spectre UV-Visible ZPAL

La figure III.33 (a) reflète deux maximums à 208 et 281 nm due, respectivement, aux transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$, correspondant au groupe fonctionnel O=C-O et C=O. Le spectre de la figure III.31-b, montre un déplacement vers des valeurs plus élevées 220 et 336 nm.

Ces observations montre clairement la formation de liaison entre les composants des inhibiteurs étudiés et les ions Fe^{2+} récemment formés sur les zones actives de la surface de l'acier[59].

➤ Spectre UV-Visible AHA

Le spectre d'absorption électronique de AHA avant immersion de l'acier représente un maximum d'absorption à 208 nm, 267 nm et 322 nm et ce qui peut être attribué aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$. Ces transition correspondent au groupe fonctionnel O=C-O, C=O et N-H. D'après le spectre de la Figure III.32-b, le changement de l'absorbance et de la valeur des longueurs d'onde indique la formation de nouvelles liaisons entre les composants de AHA et l'acier. Effectivement, on peut clairement voir que la bande dans la région de 267 nm a complètement disparu. Le déplacement bathochromique de 322 à 336 nm indique un processus de substitution.

L'inspection générale de ces trois spectres montre que des bandes ont complètement disparu et des maximums d'absorbance ont également changé par rapport à celui des inhibiteurs (HSP, ZPAL et AHA). Ceci peut probablement être attribué à la formation de liaisons entre les composants des inhibiteurs riche en groupe fonctionnel (O=C-O, C = O et N – H) et la surface de l'acier au carbone. Ces résultats expérimentaux appuient fortement la possibilité de formation de film chimisorbé sur la surface de l'acier dans HCl 1 M [13, 60, 61].

III.9.2 Microscopie à balayage électronique

L'étude de la morphologie de la surface de l'acier au carbone après polissage et immersion dans l'acide HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur, est un complément puissant aux constatations déjà faite lors de l'étude gravimétrique et électrochimique. L'examen des images MEB va permettre de confirmer, d'une manière décisive l'efficacité inhibitrice par formation d'un film protecteur.

Les images MEB d'acier au carbone dans une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence de 1000 mg.L⁻¹ de HSP/ ZPAL/ AHA après 3 h d'immersion sont données sur la figure III.33 (a, b, c, d, e, f et g).

Il est évident d'après la figure III.33(b), que la surface de l'acier au carbone immergée dans un milieu acide est fortement endommagée, par rapport à la surface de l'acier après polissage (a). En l'absence d'inhibiteurs, l'acier subit une forte dissolution. La surface de l'acier est rugueuse et très poreuse avec des trous larges et profonds (figure III.33-c). Il est très clair sur la figure III.33 (d, f et g) que l'ajout de des inhibiteurs étudiés (HSP, ZPAL et AHA) dans le milieu corrosif, arrête la dissolution et par conséquence la corrosion du métal.

Cette différence d'aspect est attribuée à la formation d'une couche protectrice par les constituants de HSP/ZPAL/AHA sur la surface de l'acier[62, 63]. À titre d'exemple, le film formé par HSP couvre totalement la surface de

l'acier comme il est illustré par une micrographie en coupe transversale (figure III.33-e).

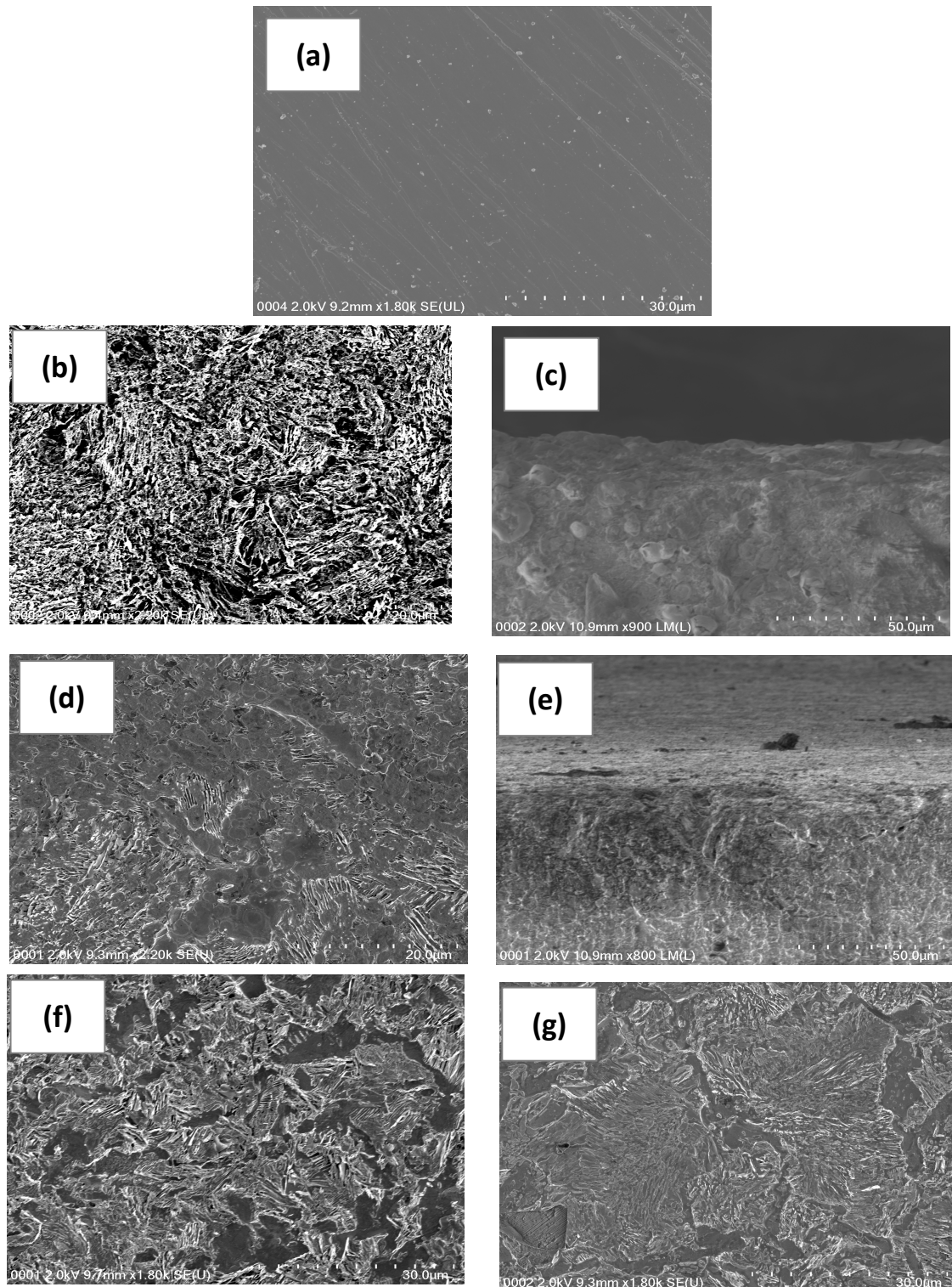


Figure III.33 : Image MEB de Acier au carbone (a), dans HCl 1M (b), en présence de HSP (d,e) , ZPAL (f), AHA (g).

III.9.3 Spectrométrie en dispersion d'énergie EDX

Les spectres de rayons X à dispersion d'énergie donne le pourcentage massique (atomique) des éléments élémentaire présent sur la surface de l'acier au carbone dans HCL1M en présence et en absence des inhibiteurs HSP, ZPAL et AHA. La figure III.34 (a, b, c, d, e) montre les pics caractéristiques des éléments constituant la surface de l'acier au carbone. Le pourcentage massique des différents éléments est regroupé dans le Tableau III.14.

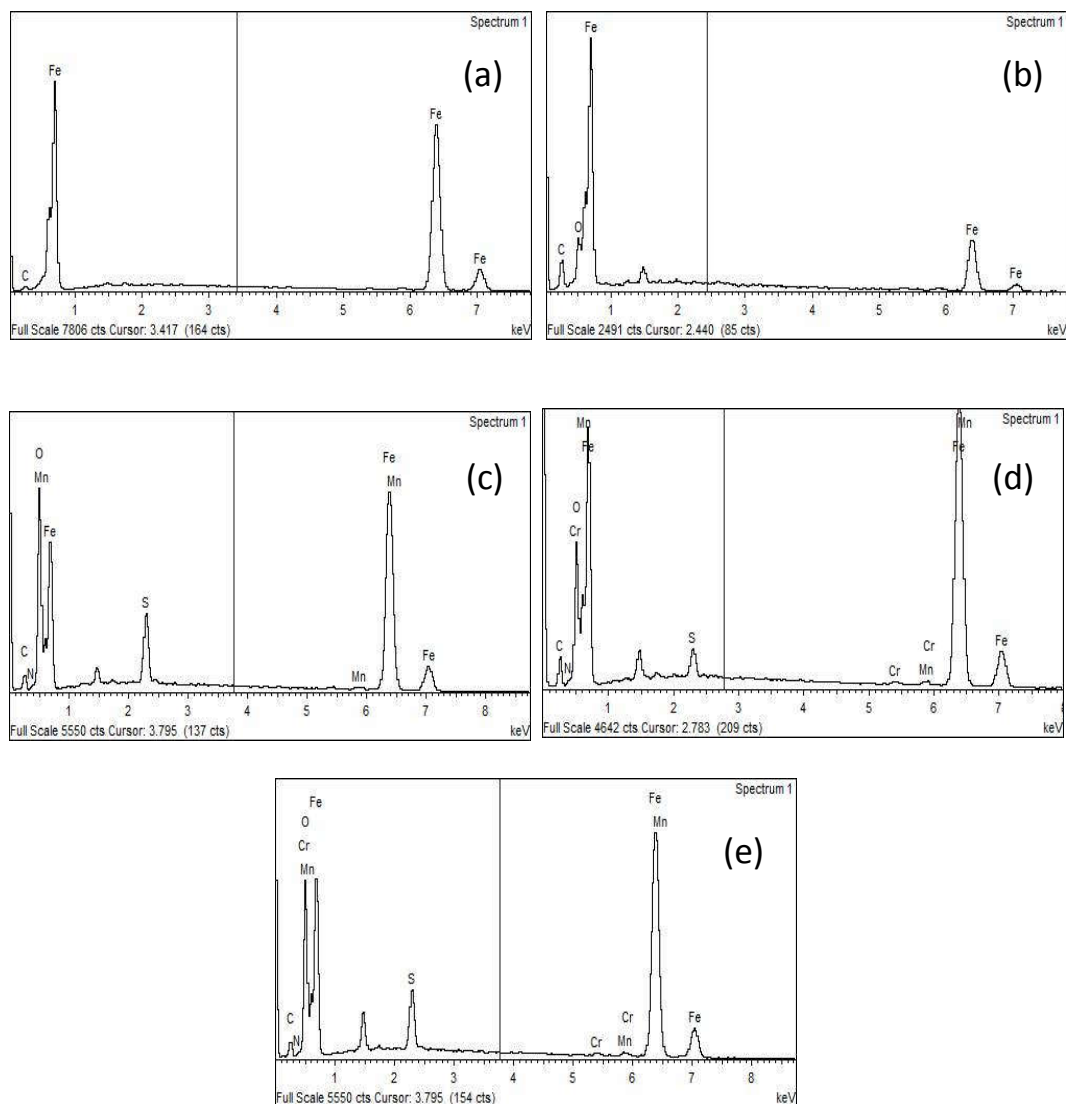


Figure III.34 : Spectres EDX de l'acier au carbone : (a) après polissage, (b) après immersion dans HCL1M , dans HCL 1M en présence de HSP (c) , ZPAL (d) et AHA(e).

L'augmentation du pourcentage en poids de carbone avant et après immersion de l'acier dans HCl 1M est due à la formation du Fe_3C qui est approuvée par la couleur de la surface du métal variant du gris au noir (Figure III.33-b) [64, 65].

Tableau III. 14: Analyse EDX de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence des extraits de HSP, ZPAL et AHA .

Surface	C	Fe	O	N
Acier	2,14	96,94	0,92	-
Acier –HCl	6,34	89,76	3,62	0,29
Acier –HSP	4,90	79,82	14,90	0,98
Acier- ZPAL	6,80	87,71	5,50	*
Acier-AHA	6,04	91,20	2,53	0,23

Le pourcentage atomique de Fe pour l'acier au carbone immergé dans une solution à de HCl est de 96,94% et celui de l'acier au carbone trempé dans HCl 1M en présence de HSP, ZPAL et AHA est respectivement de 79,82%, 87,71% et 91,20%. Cette régression est due au film formé à la surface du métal [66]. Signalons que cette diminution est plus important en présence de l'inhibiteur HSP.

De plus, les différents spectres montrent la présence d'oxygène sur la surface du métal en présence des inhibiteurs. Ce pourcentage est plus élevé dans le cas de HSP et ZPAL (Tableau III.14), on suppose que ces deux inhibiteurs contiennent des composés riches en oxygène.

III.9.4 Diffraction par rayon X

La DRX est une méthode non destructive, de choix pour l'analyse des produits de corrosion puisqu'elle permet de déterminer la nature du film formé à la surface du métal dans diverses solutions d'essai[67].C'est une méthode

d'analyse quantitative de phase existante qui se base sur la mesure de l'intensité des pics du spectre ainsi que la valeur de la diffraction 2θ .

Afin de mettre en évidence la nature de la couche formée par les inhibiteurs étudiés (HSP, ZPA et AHA) sur la surface de l'acier au carbone, ainsi que la nature des oxydes, les diffractogrammes DRX ont été enregistrés après une immersion de 3 heures dans du HCl 1 M avec une concentration d'inhibiteur de 1000 mg/L. La figure III.35 donne les différents spectres obtenus de la surface de l'acier au carbone avec et sans inhibiteurs.

Les spectres révèlent clairement la présence de phases de métal et d'oxyde métallique. Les DRX de la figure III.34, dans le cas de la surface C-S immergée dans HCl, présente des pics à $44,8^\circ$; $64,9^\circ$ et $82,9^\circ$. Les valeurs (2θ) traduisent la présence de Fe alors. La raie ($2\theta = 44,8^\circ$) est très intense par rapport aux autres raies, Il est évident que ce pic est le produit le plus important, ce dernier est une l'empreinte digitale de Fe [68].

La valeur 2θ correspondant à $54,2^\circ$ indique la formation d'un oxyde qui peut être $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_4$. Il est bien clair que la surface de l'acier au carbone a subi une corrosion avec formation d'oxyde de fer (produit de corrosion) dans le milieu acide [62].

En présence d'inhibiteur HSP, ZPAL et AHA, le pic à $54,2^\circ$ disparaît complètement, tandis que l'intensité des pics de $44,8^\circ$; $64,9^\circ$ et $82,83^\circ$ diminue. Ceci confirme la formation d'un complexe métallique, assurant ainsi la protection de la surface de l'acier au carbone dans le milieu corrosif. On peut supposer que la formation d'une couche protectrice se fait à partir de la liaison Inhibiteur-Fe par l'intermédiaire des hétéroatomes dans les molécules organiques (C = O et N-H) et les atomes de Fe sur la surface de l'acier au carbone [61, 67].

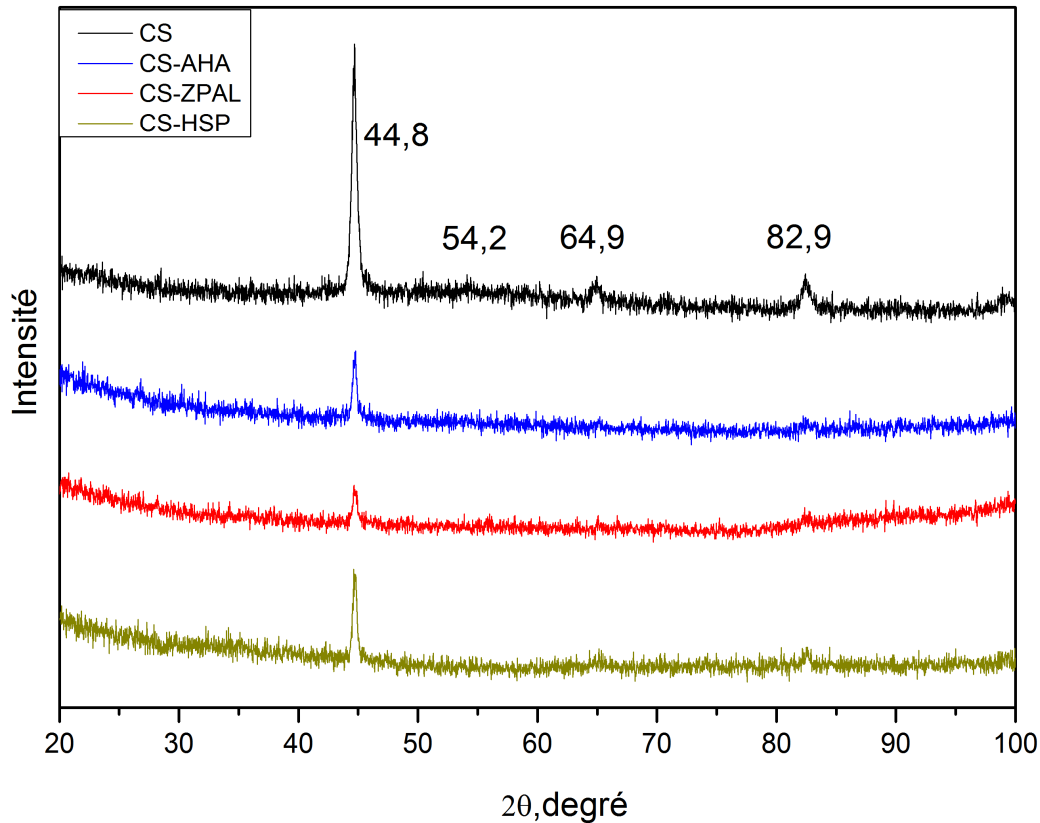
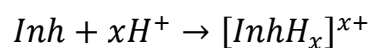


Figure III.35: Spectre RX, de la surface de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs HSP, ZPAL et AHA.

IV Mécanisme d'inhibition de la corrosion

L'adsorption est influencée par divers facteurs tels que la nature et la charge de la surface du métal, le nombre de sites d'adsorption et la composition chimique de l'inhibiteur utilisé. Les extraits aqueux des différentes plantes, utilisées dans cette investigation, HSP, ZPAL et AHA sont riche en alcaloïdes, quinones, saponosides. Ces composés contiennent des fonctions telles que : O-H, N-H, C = O et des cycles aromatiques. Pour expliquer le processus d'inhibition de la dissolution de la surface de l'acier au carbone, le mécanisme d'adsorption suivant est proposée pour les trois inhibiteurs [69-71].

- a) Les molécules de HSP, ZPA et AHA riche en N et O peuvent être protonner en milieu acide:



Avec :*Inh*=Inhibiteur

La surface de l'acier au carbone porte une charge positive dans les environnements acides. Les molécules protonées sont adsorbées à la surface de l'acier par l'intermédiaire des ions Cl^- , ces derniers forment des ponts de connexion entre la surface de l'acier chargée positivement et les composants de HSP, ZAPL et AHA protonés (Figure III.36). Nous supposons que l'adsorption des composants de l'extrait de HSP est physique.

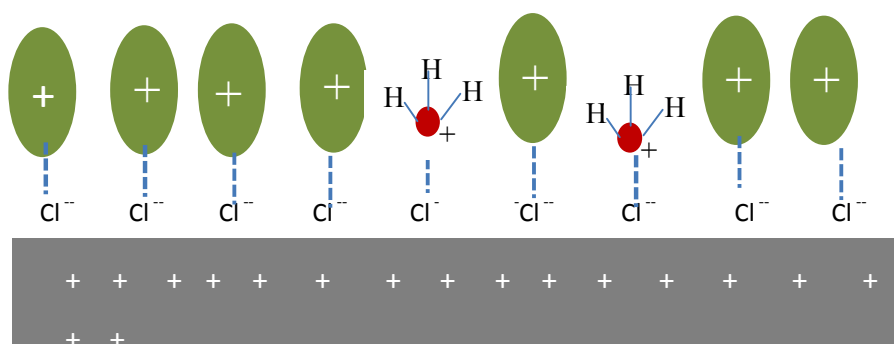


Figure III.36 : Représentation schématique de l'adsorption de molécules des inhibiteurs (HSP/ZPAL/AHA) protonées sur la surface de l'acier au carbone chargée positivement.

- b) Quand la charge de l'électrode est très négative par rapport au potentiel de charge nulle, les molécules d'eau protonées et les molécules de HSP, ZPAL et AHA sous forme cationique sont directement adsorbées à la surface de l'acier [72, 73] (Figure III.37).

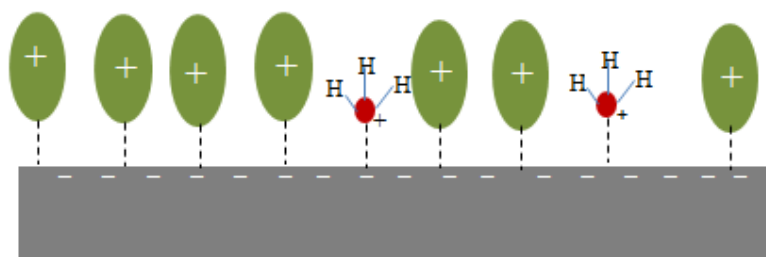


Figure III.37 : Représentation schématique de l'adsorption de molécules des inhibiteurs (HSP/ZPAL/AHA) protonées sur la surface de l'acier au carbone chargée négativement.

- c) La forme non protonée des composants HSP, ZPAL et AHA peuvent également former des liaisons par le processus donneur-accepteur entre les électrons π (composés hétérocycliques et hétéroatomes) des molécules HSP, ZPAL et AHA et l'orbitale 'd' vacante des atomes de Fe. D'un autre côté les électrons de l'orbitale 'd' de Fe pourrait être transféré vers l'orbitale π (antibonding) vacante des molécules d'inhibiteur (rétérodation) et ainsi renforcer l'adsorption sur la surface de l'acier. Cela suggère que les composants de l'extrait de HSP/ZPAL/AHA sont également adsorbés chimiquement à la surface de l'acier au carbone.

Références Bibliographiques:

- [1] A. Bouaziz, D. Mhalla, I. Zouari *et al.*, “Antibacterial and antioxidant activities of Hammada scoparia extracts and its major purified alkaloids,” *South African Journal of Botany*, vol. 105, pp. 89-96, 2016/07/01/, 2016.
- [2] A. El-Shazly, and M. Wink, “Tetrahydroisoquinoline and β -carboline alkaloids from Haloxylon articulatum (Cav.) Bunge (Chenopodiaceae),” *Zeitschrift für Naturforschung C*, vol. 58, no. 7-8, pp. 477-480, 2003.
- [3] A. Y. Moustafa, and A. I. Khodair, “Phytochemical and Toxicological Studies of Zygophyllum album Lf,” *Journal of pharmacology and toxicology*, vol. 2, no. 3, pp. 220-237, 2007.
- [4] P. B. Raja, A. A. Rahim, H. Osman *et al.*, “Inhibitive effect of Xylopi ferruginea extract on the corrosion of mild steel in 1M HCl medium,” *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 18, no. 4, pp. 413, 2011.
- [5] G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram *et al.*, “Musa paradisiaca peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution,” *Corrosion Science*, vol. 90, pp. 107-117, 2015.
- [6] P. Muthukrishnan, P. Prakash, B. Jeyaprabha *et al.*, “Stigmasterol extracted from Ficus hispida leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution,” *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.
- [7] F. Ansari, C. Verma, Y. Siddiqui *et al.*, “Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review,” *Int J Corros Scale Inhib*, vol. 7, no. 2, pp. 126, 2018.
- [8] J. Buchweishaija, “Phytochemicals as green corrosion inhibitors in various corrosive media: a review,” *Tanzania Journal of Science*, vol. 35, no. 1, 2009.
- [9] V. S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*: Wiley, 2012.
- [10] M. Shahid, “Corrosion protection with eco-friendly inhibitors,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, no. 4, pp. 043001, 2011.
- [11] E. Oguzie, C. Enenebeaku, C. Akalezi *et al.*, “Adsorption and corrosion-inhibiting effect of Dacryodis edulis extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media,” *Journal of Colloid and interface Science*, vol. 349, no. 1, pp. 283-292, 2010.
- [12] G. Karthik, and M. Sundaravadivelu, “Experimental and theoretical studies of anti-ulcer drugs with benzimidazole rings as corrosion inhibitor for copper in 1 M nitric acid medium,” *Journal of adhesion science and Technology*, vol. 31, no. 5, pp. 530-551, 2017.
- [13] P. Sakunthala, S. S. Vivekananthan, M. Gopiraman *et al.*, “Spectroscopic investigations of physicochemical interactions on mild steel in an acidic medium by environmentally friendly green inhibitors,” *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 16, no. 2, pp. 251-263, 2013.

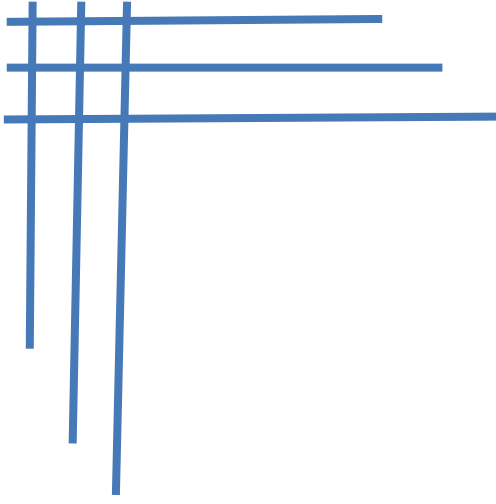
- [14] B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*: Masson, 1993.
- [15] B. Baroux, *La corrosion des métaux: Passivité et corrosion localisée*: Dunod, 2014.
- [16] F. Bentiss, "Synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide," Thèse de Doctorat d'état, Lille 1, France, 1999.
- [17] M. Faustin, "Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées)," Thèse de Doctorat d'état, Antilles-Guyane, France, 2013.
- [18] D. B. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk *et al.*, "weight loss, electrochemical, quantum chemical calculation, and molecular dynamics simulation studies on 2-(benzylthio)-1, 4, 5-triphenyl-1H-imidazole as an inhibitor for carbon steel corrosion in hydrochloric acid," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 40, pp. 14315-14327, 2013.
- [19] O. Olivares-Xometl, E. Álvarez-Álvarez, N. V. Likhanova *et al.*, "Synthesis and corrosion inhibition mechanism of ammonium-based ionic liquids on API 5L X60 steel in sulfuric acid solution," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 32, no. 10, pp. 1092-1113, 2018.
- [20] V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*: Wiley, 2015.
- [21] O. Benali, L. Larabi, and Y. Harek, "Inhibiting effects of 2-mercapto-1-methylimidazole on copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 14, no. 2, pp. 231-235, 2010.
- [22] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi *et al.*, "Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies," *Applied Surface Science*, vol. 357, pp. 1294-1305, 2015.
- [23] E. Ituen, O. Akaranta, A. James *et al.*, "Green and sustainable local biomaterials for oilfield chemicals: *Griffonia simplicifolia* extract as steel corrosion inhibitor in hydrochloric acid," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 11, pp. 12-18, 2017.
- [24] A. Ostovari, S. Hoseinie, M. Peikari *et al.*, "Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid)," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 9, pp. 1935-1949, 2009.
- [25] E. Barsoukov, and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*: Wiley, 2005.
- [26] K. Jüttner, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces," *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 10, pp. 1501-1508, 1990.
- [27] D. Ribeiro, and J. Abrantes, "Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: a new approach," *Construction and Building Materials*, vol. 111, pp. 98-104, 2016.

- [28] P. B. Raja, M. Fadaeinasab, A. K. Qureshi *et al.*, “Evaluation of green corrosion inhibition by alkaloid extracts of *Ochrosia oppositifolia* and isoreserpiline against mild steel in 1 M HCl medium,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 31, pp. 10582-10593, 2013.
- [29] H. HAREK-ROUABHI, “contribution à l'étude expérimentale et théorique de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier xc38 par des dérivés de l'urée et de la thiourée en milieux acides,” Thèse de Doctorat d'Etat, Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2009.
- [30] X. Z. Yuan, C. Song, H. Wang *et al.*, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications*: Springer London, 2009.
- [31] S. Abdel-Rehim, K. Khaled, and N. Abd-Elshafi, “Electrochemical frequency modulation as a new technique for monitoring corrosion inhibition of iron in acid media by new thiourea derivative,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 16, pp. 3269-3277, 2006.
- [32] S. Toshima, and I. Uchida, “Specific adsorption of halide ions at the germanium electrolyte-solution interface; frequency dispersion of interfacial impedance,” *Electrochimica Acta*, vol. 15, no. 10, pp. 1717-1732, 1970.
- [33] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*: Springer New York, 2010.
- [34] M. Zarrouki, “Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide: Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif,” thèse de Doctorat d'état Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France, 1990.
- [35] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*: Wiley, 1996.
- [36] C. Bawn, “The adsorption of gases and vapors on plane surfaces,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 1, pp. 72-86, 1932.
- [37] S. Cheng, S. Chen, T. Liu *et al.*, “Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl,” *Materials letters*, vol. 61, no. 14-15, pp. 3276-3280, 2007.
- [38] S. Sohn, and D. Kim, “Modification of Langmuir isotherm in solution systems—definition and utilization of concentration dependent factor,” *Chemosphere*, vol. 58, no. 1, pp. 115-123, 2005.
- [39] R. Villamil, P. Corio, J. Rubim *et al.*, “Sodium dodecylsulfate–benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper| chloridric acid interfaces,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 535, no. 1-2, pp. 75-83, 2002.
- [40] L. Larabi, O. Benali, and Y. Harek, “Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO₄ solutions by N-naphtyl N'-phenylthiourea,” *Materials letters*, vol. 61, no. 14-15, pp. 3287-3291, 2007.
- [41] A. A. Gürten, H. Keleş, E. Bayol *et al.*, “The effect of temperature and concentration on the inhibition of acid corrosion of carbon steel by newly synthesized Schiff base,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 27, pp. 68-78, 2015.

- [42] V. Mouton-Chazel, "Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation," Thèse de Doctorat d'état, Montpellier 2, France, 1994.
- [43] S. Martinez, and I. Stern, "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system," *Applied Surface Science*, vol. 199, no. 1-4, pp. 83-89, 2002.
- [44] E. Ebenso, N. Eddy, and A. Odiongenyi, "Corrosion inhibitive properties and adsorption behaviour of ethanol extract of Piper guinensis as a green corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄," *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, vol. 2, no. 11, pp. 107-115, 2008.
- [45] H. Derfouf, Y. Harek, L. Larabi *et al.*, "Corrosion inhibition activity of carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid medium using Hammada scoparia extract: gravimetric and electrochemical study," *Journal of adhesion science and Technology*, pp. 1-26, 2019.
- [46] D. D. Do, *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*: Imperial college press London, 1998.
- [47] S. K. Sharma, A. Mudhoo, G. Jain *et al.*, "Corrosion inhibition and adsorption properties of Azadirachta indica mature leaves extract as green inhibitor for mild steel in HNO₃," *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 3, no. 1, pp. 7-15, 2010.
- [48] S. Umoren, I. Obot, and N. Obi-Egbedi, "Raphia hookeri gum as a potential eco-friendly inhibitor for mild steel in sulfuric acid," *Journal of materials science*, vol. 44, no. 1, pp. 274-279, 2009.
- [49] N. Eddy, S. Odoemelam, and A. Odiongenyi, "Joint effect of halides and ethanol extract of Lasianthera africana on inhibition of corrosion of mild steel in H₂SO₄," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 39, no. 6, pp. 849-857, 2009.
- [50] A. H. Al-Moubaraki, "Corrosion protection of mild steel in acid solutions using red cabbage dye," *Chemical Engineering Communications*, vol. 202, no. 8, pp. 1069-1080, 2015.
- [51] A. Fouda, A. Abousalem, and G. El-ewady, "Mitigation of corrosion of carbon steel in acidic solutions using an aqueous extract of Tilia cordata as green corrosion inhibitor," *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 8, no. 1, pp. 61-73, 2017.
- [52] S. A. Umoren, "Biomaterials for corrosion protection: evaluation of mustard seed extract as eco-friendly corrosion inhibitor for X60 steel in acid media," *Journal of adhesion science and Technology*, vol. 30, no. 17, pp. 1858-1879, 2016.
- [53] G. Gunasekaran, and L. Chauhan, "Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 25, pp. 4387-4395, 2004.

- [54] T. Bhuvaneshwari, V. Vasantha, and C. Jeyaprabha, "Pongamia Pinnata as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1N sulfuric acid medium," *Silicon*, vol. 10, no. 5, pp. 1793-1807, 2018.
- [55] L. Chauhan, and G. Gunasekaran, "Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium," *Corrosion Science*, vol. 49, no. 3, pp. 1143-1161, 2007.
- [56] X.-H. Li, S.-D. Deng, and H. Fu, "Inhibition by Jasminum nudiflorum Lindl. leaves extract of the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid solution," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 40, no. 9, pp. 1641-1649, 2010.
- [57] W. Guangbin, "Studies on Cu (II), Zn (II), Ni (II) and Co (II) complexes derived from two dipeptide Schiff bases," *Spectroscopy letters*, vol. 32, no. 4, pp. 679-688, 1999.
- [58] S. Jyothi, and J. Ravichandran, "Luffa aegyptiaca leaves extract as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 28, no. 22-23, pp. 2347-2363, 2014.
- [59] H. Temel, S. İlhan, and M. Şekerçi, "Synthesis and characterization of a new bidentate Schiff base and its transition metal complexes," *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, vol. 32, no. 9, pp. 1625-1634, 2002.
- [60] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj *et al.*, "2, 3-Quinoxalinedione as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl," *Materials chemistry and Physics*, vol. 105, no. 1, pp. 1-5, 2007.
- [61] M. Prabakaran, S.-H. Kim, K. Kalaiselvi *et al.*, "Highly efficient Ligularia fischeri green extract for the protection against corrosion of mild steel in acidic medium: electrochemical and spectroscopic investigations," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, pp. 553-562, 2016.
- [62] C. Loganayagi, C. Kamal, and M. Sethuraman, "Opuntia elatior as an eco-friendly inhibitor of corrosion of mild steel in acid medium," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 2, no. 4, pp. 606-613, 2014.
- [63] M. Prabakaran, S.-H. Kim, A. Sasireka *et al.*, "Polygonatum odoratum extract as an eco-friendly inhibitor for aluminum corrosion in acidic medium," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 32, no. 18, pp. 2054-2069, 2018.
- [64] E. Barmatov, and T. L. Hughes, "Effect of corrosion products and turbulent flow on inhibition efficiency of propargyl alcohol on AISI 1018 mild carbon steel in 4 M hydrochloric acid," *Corrosion Science*, vol. 123, pp. 170-181, 2017.
- [65] D. Lopez, W. d. Schreiner, S. De Sánchez *et al.*, "The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers: an XPS and SEM characterization," *Applied Surface Science*, vol. 207, no. 1-4, pp. 69-85, 2003.
- [66] M. Yadav, R. Sinha, T. Sarkar *et al.*, "Application of new isonicotinamides as a corrosion inhibitor on mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM,

- EDX, AFM and DFT investigations,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 212, pp. 686-698, 2015.
- [67] S. Ramesh, and S. Rajeswari, “Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives,” *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 5, pp. 811-820, 2004.
- [68] R. Karthik, P. Muthukrishnan, S.-M. Chen *et al.*, “Anti-corrosion inhibition of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by using tiliacoraaccuminata leaves extract,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 10, pp. 3707-3725, 2015.
- [69] K. Ansari, M. Quraishi, and A. Singh, “Schiff’s base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution,” *Corrosion Science*, vol. 79, pp. 5-15, 2014.
- [70] B. Xu, Y. Ji, X. Zhang *et al.*, “Experimental and theoretical evaluation of N, N-Bis (2-pyridylmethyl) aniline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, pp. 526-535, 2016.
- [71] R. Yildiz, “Adsorption and inhibition effect of 2, 4-diamino-6-hydroxypyrimidine for mild steel corrosion in HCl medium: experimental and theoretical investigation,” *Ionics*, vol. 25, no. 2, pp. 859-870, 2019.
- [72] B. El Ibrahim, A. Jmiai, L. Bazzi *et al.*, “Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys,” *Arabian Journal of Chemistry*, 2017.
- [73] M. Lebrini, “Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de Doctorat,,” Thèse de Doctorat, Lille 1, France, 2005.



Conclusion

Générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était de mettre en valeur de nouveaux inhibiteurs de corrosion de l'acier dans un milieu acide. Les plantes médicinales source de bienfait pour l'homme, est un potentiel de composés inhibiteurs à ne pas sous-estimé.

Les inhibiteurs utilisés sont à base de l'extrait aqueux de la partie aérienne de trois plantes sahariennes : *Hammada scoparia* (HSP), *Zygophyllum Alba* (ZPAL) et *Artémisia Herba Alba* (AHA). Ces plantes sont connues pour leurs vertus médicinales et peuvent être une source d'inhibiteurs non toxique et respectueux de l'environnement. Une caractérisation qualitative a révélé la richesse des extraits en alcaloïdes, quinones, tanins et saponosides. Ces composés contiennent différents groupes fonctionnels tels que carbonyle, amine et hydroxyle avec des atomes N, O, C et des noyaux aromatiques.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices des extraits de ces plantes s'est articulée autour de trois axes principaux.

Le premier a été consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur des extraits sur l'acier XC38 en milieu HCl 1M. Pour ce faire, l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par des mesures gravimétriques.

Les résultats obtenus montrent une augmentation de l'efficacité avec la concentration. Un maximum de 90%, 89% est atteint pour une concentration de 1000 mg.L⁻¹ de HSP, ZPAL et AHA respectivement. L'effet du temps d'immersion a également été réalisé, cette étude a permis de confirmer la stabilité des inhibiteurs en question.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 303–333K. L'augmentation de la température provoque un conflit interne entre les phénomènes d'adsorption/désorption des composés des inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température. Cette diminution reste

acceptable sachant que l'efficacité inhibitrice dépasse les 70% pour les trois inhibiteurs.

Le deuxième volet du présent travail a pour but d'étudier la cinétique de l'inhibition de corrosion de l'acier au carbone par les méthodes électrochimiques stationnaire et transitoire.

L'examen des courbes de polarisation relatives aux différents composés testés (HSP, ZPAL et AHA) a montré que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. Les différents inhibiteurs agissent comme inhibiteurs mixtes à prédominance cathodique.

Les diagrammes d'impédance ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations étudiées. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, légèrement aplatie, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation de la concentration, en effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration. Les diagrammes de Nyquist indiquent la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier.

Le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) a montré que l'adsorption de HSP, ZPAL et AHA obéit à l'isotherme de Langmuir. Les valeurs des différents paramètres thermodynamiques et d'activation déterminées par les mesures gravimétriques ont permis de mettre en évidence que l'adsorption des molécules des extraits des plantes sur la surface de l'acier n'est pas totalement physique.

Enfin cette investigation est complétée par l'étude de la morphologie de la surface de l'acier en absence et en présence des inhibiteurs. L'utilisation de spectroscopie IR et UV-Visible, la microscopie à balayage électronique, dispersion d'énergie EDX et Diffraction par rayon X, a confirmé la formation d'un film protecteur par les molécules de HSP, ZPAL et AHA à la surface de l'acier.

Enfin, vu la diversité des résultats, le processus d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M par HSP, ZPAL et AHA est plus complexe qu'une simple adsorption physique. Le processus d'adsorption chimique ne peut être complètement exclu. Le transfert ou le partage d'électrons entre les molécules des inhibiteurs et les orbitales 'd'insaturées de la surface est renforcé par la présence d'hétéroatomes avec des paires d'électrons libres, des orbitales des molécules ayant des électrons faiblement liés ; comme il peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π . L'inhibition se fait par adsorption physique renforcée par formation de liaison chimique entre les composants des inhibiteurs et la surface de l'acier au carbone.

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

- ✓ L'évaluation de l'efficacité de ces composés comme inhibiteurs de la corrosion pour d'autres alliages dans différents milieux.
- ✓ D'utiliser ces extraits naturels comme additifs anticorrosifs pour peintures à base aqueuse.
- ✓ Faire une étude plus poussée pour connaître l'effet inhibiteur des familles tel que les alcaloïdes, les flavonoïdes et les tanins,...

Travaux scientifiques

Publications :

1. H. Derfouf, Y. Harek, L. Larabi *et al.*, “Corrosion inhibition activity of carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid medium using Hammada scoparia extract: gravimetric and electrochemical study,” *Journal of adhesion science and Technology*, pp. 1-26, 2019.
2. H. Derfouf, H. Rouabhi, Y. Harek et al., “Inhibitive Action of Aqueous Extract of Zygophyllum Album L Leaves on the Corrosion of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution,” *Der Pharmacia Lettre*, vol. 9, no. 4, pp. 57-68, 2017.
3. Corrosion Inhibition Effect of Artemisia Herba Alba Extract on Carbon Steel in Hydrochloric Acid. *International Journal of Environmental Engineering – IJEE* 2014, Volume 1: Issue 2 .

Communications

1. H. Derfouf. Aqueous extract of Haloxylon scoparium pomel as corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium. EUROCORR 2015. 06-10 September 2015. Graz. Austria, (poster).
2. H. Derfouf, Y. Harek and L. Larabi. Corrosion Inhibition Effect of Artemisia Herba Alba Extract on Carbon Steel in Hydrochloric Acid. International conference on Advances In Civil, Structural, Environmental and Bio-Technology. CSEB . 08-09 March, 2014. Kuala Lumpur, Malaysia, (orale).